UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL DA SILVA COSTA

PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UMA CÂMARA PARA ESTUDOS POR GISAXS A ALTAS TEMPERATURAS E ESTUDO *IN SITU* POR GISAXS DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS EM FILME FINO DE SiO_2-Co DEPOSITADO SOBRE Si

CURITIBA

2014

DANIEL DA SILVA COSTA

PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UMA CÂMARA PARA ESTUDOS POR GISAXS A ALTAS TEMPERATURAS E ESTUDO *IN SITU* POR GISAXS DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS EM FILME FINO DE SiO_2-Co DEPOSITADO SOBRE Si

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Filmes Finos, Superfícies e Interfaces, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Guinther Kellermann

CURITIBA

2014

C837p

Costa, Daniel da Silva

Projeto e construção de uma câmara para estudos por GISAXS a altas temperaturas e estudo *in situ* por GISAXS da cinética de crescimento de nanopartículas em filme fino de SiO_2-Co depositado sobre Si / Daniel da Silva Costa. – Curitiba, 2014.

90f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Guinther Kellermann.

Bibliografia: p. 84-87.

1. Nanotecnologia. 2. Filmes finos. 3. Raios X - Espalhamento a baixo ângulo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Kellermann, Guinther. III. Título.

CDD: 539.7222

UFPR

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e cinco dias do mês de fevereiro de 2014, no Auditório do CESEC- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.ª Dr.ª Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR), Irineu Mazzaro (UFPR), Cristiano Luis Pinto de Oliveira (USP). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidato **DANIEL DA SILVA COSTA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **"PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UMA CÂMARA PARA ESTUDO POR GISAXS A ALTAS TEMPERATURAS E ESTUDO IN SITUPOR GISAXS DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS EM FILME FINO DE SiO_2-Co DEPOSITADO SOBRE Si".** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 25 de fevereiro de 2014.

Prof. Dr. Guinther Kellermann
Orientador

Prof. Dr. Irineu Mazzaro
Examinador

Prof. Dr. Cristiano Luis Pinto de Oliveira
Examinador

AGRADECIMENTOS

À Deus por me proporcionar as oportunidades em minha vida. À minha família, que direta ou indiretamente, contribuiu para minha formação, em especial para a minha noiva Soraya R. Kulicheski pelo apoio e conselhos dados; à minha mãe Saly B. Marchioro Costa pela compreensão.

Ao meu orientador Dr. Guinther Kellermann pelos incentivos, pela oportunidade e ensinamentos durante os anos de convivência. Ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) pela oportunidade e pelo espaço cedido para a realização deste trabalho em especial para os Doutores Irineu Mazzaro e César Cusatis pelos conselhos dados durante os anos.

Aos pesquisadores Dr. Felix Requejo, Lisandro Giovanetti e Cecilia dos Santos Claro da Universidade Nacional de La Plata, Argentina, pela preparação das amostras a auxílio na coleta dos dados de GISAXS. Ao Dr. Luciano Andrei Montoro, da Universidade Federal de Minas Gerais, que vem nos auxiliando nos estudos por microscopia eletrônica. Ao Dr. Aldo Félix Craievich, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, pelo apoio nas discussões do projeto da câmara e pelo auxílio na interpretação dos resultados de GISAXS envolvendo o estudo do crescimento das nanopartículas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela oportunidade para a realização de nossos experimentos e pelo apoio, financeiro e de recursos humanos, em especial para os senhores Regis Neuenschwander (grupo de projetos), Joacir E. Santos (Grupo de projetos), Renan Geraldes (Grupo de projetos), Vesna Stanic (Coordenadora da estação experimental de SAXS), Fábio Zambello (Grupo de projetos) pelas sugestões para a câmara de GISAXS. Ao Douglas Henrique Araujo e ao Adalberto Ferreira Melo Fontoura (Técnicos das estações experimentais, XRD2 e XPD, respectivamente) pelos auxílios nos experimentos realizados nestas estações experimentais.

Aos professores Dante Homero Mosca Junior e Cristiano Luis Pinto de Oliveira pelos conselhos dados para o aprimoramento do conteúdo desta dissertação. Ao Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais (PIPE) pela oportunidade. À CAPES pelo apoio financeiro. Aos demais colegas e professores que me ajudaram durante o mestrado.

RESUMO

Neste trabalho descreve-se: i) o projeto de uma câmara para estudos pela técnica de espalhamento de raios X na geometria de incidência rasante (GISAXS – do inglês *Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering*) em temperatura e atmosfera controladas e ii) o estudo *in situ* por GISAXS da cinética de formação e crescimento de nanopartículas num filme fino SiO_2-Co depositado sobre silício monocristalino. A câmara possibilita estudos por GISAXS desde a temperatura ambiente até 1000 °C, em alto vácuo ou em atmosfera de gases inertes. Ligada ao corpo principal da câmara existe uma antecâmara, que permite a troca da amostra sem que haja quebra de vácuo ou perturbação na temperatura da câmara principal. Devido às restritas condições de estabilidade mecânica, impostas pelos estudos por GISAXS, a câmara foi projetada de modo a minimizar quaisquer movimentos (angulares ou translacionais) da amostra, inclusive durante o processo de aquecimento. Na sua parte superior, a câmara possui uma janela que permite coletar também a intensidade espalhada a altos ângulos (5^o - 180^o, em 2θ) possibilitando estudos simultâneos de difração de raios X e espalhamento de raios X a baixo ângulo na geometria de incidência rasante. O projeto e construção da câmara foram realizados em conjunto com a equipe técnica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde, após a sua caracterização, a câmara estará disponível aos usuários. As medidas de GISAXS em um filme fino SiO_2-Co depositado sobre silício monocristalino, tomadas ao longo de períodos crescentes de tratamento térmico a 700 °C, permitiram determinar a distribuição em tamanho das nanoestruturas formadas no filme fino, em função do tempo de tratamento térmico. Observamos a formação e crescimento, durante o tratamento térmico, de nanoesferas de Co (no filme de sílica) e dos nanohexágonos de $CoSi_2$ (no Si, próximo a superfície), já observados em um estudo anterior por GISAXS numa amostra similar tratada *ex situ* a 750 °C por 1 h. A partir da análise das intensidades de GISAXS foi possível observar que as nanoesferas de Co estão presentes na amostra antes mesmo do tratamento térmico a 700 °C e, portanto, se formaram já durante o processo de redução do óxido de Co, realizado numa etapa anterior a 500 °C. Nenhuma evidência da formação de nanohexágonos durante o tratamento térmico a 500 °C foi observada. A formação dos nanohexágonos durante o tratamento térmico a 700 °C se dá muito rapidamente, pois os mesmos atingem metade do que será seu tamanho final ainda nos primeiros 15 minutos de tratamento. Os nanohexágonos crescem de modo aproximadamente proporcional em largura e espessura. Por outro lado, o número de nanohexágonos não varia durante todo o tratamento, o que é consistente com a suposição de que a formação destes nanocristais se dá a partir de defeitos pré-existentes na superfície do Si. Após cerca de 90 minutos de tratamento a 700 °C o crescimento das nanoestruturas cessa. A interrupção do crescimento das nanoestruturas após esse período é atribuída a diminuição na concentração do Co atômico, inicialmente dissolvido no filme de SiO_2.

Palavras chave: nanopartículas, câmara, GISAXS.

ABSTRACT

This work describes: i) the design of a chamber for *in situ* studies by grazing-incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS) in controlled temperatures, and ii) a study by GISAXS of the kinetic of formation and growth of Co nanoparticles in a SiO_2-Co thin film and of $CoSi_2$ crystalline nanoplatelets in silicon during the thermal treatment of the sample at 700 °C. The GISAXS chamber allows studies from room temperature up to 1000 °C, in high vacuum or in inert gases atmospheres. A pre-chamber, attached to the main body of the GISAXS chamber, allows one to exchange the sample without vacuum break or shutdown of the heating elements. Because the GISAXS intensity patterns strongly depend of the incidence angle and of the alignment of the primary x-ray beam on the sample surface, the furnace was designed to minimize any movement of the sample, even during the heating process. In addition, a window on the top of the chamber allows one to simultaneously measuring the wide-angle x-ray scattering intensity in the 5°-180° 2θ range. The construction of the chamber was performed in cooperation with the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), where the chamber will be available to users after its commissioning. A previous study of a SiO_2-Co thin film deposited on a flat silicon single-crystal with its surface parallel to the Si $(0\,0\,1)$ crystallographic planes showed that after thermal treatment of the sample during 1h at 750 °C, Co nanoparticles are formed in the silica film and $CoSi_2$ platelets, having nearly hexagonal shape, are formed in silicon, the larger surface of $CoSi_2$ platelets being parallel to one of the four crystallographic planes of the Si $\{1\,1\,1\}$ family of planes. One of the aims of the work here described was to investigate the kinetic of formation and growth of these nanostructures since the very initial stages of isothermal treatment at 700 °C. From the analysis of the GISAXS intensity due a SiO_2-Co thin film deposited on the Si $(0\,0\,1)$, measured after several periods during the thermal treatment, the nanoparticles size as a function of the annealing time was determined. The results also showed that small spherical Co nanoparticle are already present in the thin film before the 700 °C thermal treatment, so indicating that these particles are formed in the earlier thermal treatment at 500 °C, used in the SiO_2-Co film preparation. On the other hand, no evidence of the formation of nanohexágonos was observed before the thermal treatment at 700 °C. The formation of nanohexagons during the treatment at 700 °C is very fast, the nanohexagons achieving half of their final size in the first 15 minutes of treatment. It was also observed that the nanohexagons growth approximately at the same rate in lateral size and thickness. On the other hand, no variation in the number of nanohexagons is observed during the whole thermal treatment period. After about 90 min nanoparticles stop to grow, this possible being due to the consumption of the Co atoms initially dissolved in the thin film.

Keywords: nanoparticles, chamber, GISAXS.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 8

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15

2.1 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UM ELÉTRON 16

2.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UM ÁTOMO 17

2.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UMA PARTÍCULA 19

2.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO NA GEOMETRIA DE INCIDÊNCIA RASANTE (GISAXS) 21

2.4.1 Índice de refração 21

2.4.2 Profundidade de penetração 23

2.4.3 Coeficientes de Fresnel 24

2.4.4 Vetor de espalhamento de raios X na geometria de incidência rasante 25

2.4.5 Intensidade de espalhamento de raios X através da técnica de GISAXS 26

2.4.6 Partículas enterradas sob a superfície 28

3 CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA PARA MEDIDAS DE GISAXS 31

3.1 CÂMARA PRINCIPAL 35

3.2 ELEMENTO PARA AQUECIMENTO DO FORNO 38

3.3 BRAÇO COM CÚPULA RETENTORA DE CALOR 39

3.4 BOMBA PARA ALTO VÁCUO 41

3.5 ANTECÂMARA 42

3.6 BRAÇO TROCADOR DE AMOSTRAS 44

3.7 PORTA-AMOSTRA 46

3.8 VÁLVULA GAVETA PARA ALTO VÁCUO 48

3.9 INSERINDO E TROCANDO AS AMOSTRAS 49

3.10 SISTEMAS DE MOVIMENTO E DE MEDIDAS DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA CÂMARA DE GISAXS 50

3.10.1 Movimentos de rotações da câmara de GISAXS 50

3.10.2 Movimentos de translações da câmara de GISAXS 51
3.10.3 Controle de temperatura 53
3.10.4 Medidores de pressão 54
3.11 CÂMARA INSTALADA NA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL XPD DO LNLS 55
4 ESTUDO POR GISAXS DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE Co E $CoSi_2$ EM UM FILME FINO DE SiO_2 DOPADOS COM Co DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO 56
4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA 57
4.2 ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE GISAXS 58
4.2.1 Câmara de alta temperatura 60
4.2.2 Detectores da linha XRD2 utilizados neste experimento 61
4.2.3 Procedimentos experimentais para aquisição de medidas 62
4.3 INTENSIDADE DE GISAXS VERSUS TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO .65
4.4 MODELAGEM DA INTENSIDADE DE GISAXS 67
4.5 ROTINA PARA O MODELO DE AJUSTE 70
4.5.1 Rotina para a obtenção dos perfis de intensidade 70
4.5.2 Rotina para modelagem da intensidade de GISAXS 72
4.6 RESULTADOS E DISCUSÃO 73
4.6.1 Dimensões e densidade numérica de nanohaxágonos de $CoSi_2$ como função do tempo de tratamento térmico a 700 °C 74
4.6.2 Tamanho médio, dispersão em tamanho e densidade numérica de nanoesferas de Co no filme de SiO_2 durante o tratamento isotérmico 76
4.6.3 Fração do volume total ocupada pelas nanopartículas 78
5 CONCLUSÕES 81
6 TRABALHOS FUTUROS 83
REFERÊNCIAS 84
APÊNDICES 88

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento expressivo no estudo de estruturas nanocristalinas que são depositadas ou crescidas sobre substratos monocristalinos. Isso se deve às características singulares que tais compósitos podem apresentar (LAZZARI, 2006). Em particular, estudos recentes envolvendo pesquisadores do nosso grupo, mostram que após o tratamento térmico em condições controladas, filmes finos de óxido de silício contendo átomos de Co depositados sobre silício monocristalino, levam à difusão de Co no interior do Si e à formação de nanoplacas de $CoSi_2$ no interior do silício. Estas nanoplacas são coerentemente orientadas com a rede cristalina do Si e apresentam certa regularidade de tamanho e forma (KELLERMANN *et al*., 2012).

Para a caracterização estrutural de tais compósitos, diversas técnicas têm sido utilizadas. Entre elas podemos citar: a difração e o espalhamento de raios X e as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, força atômica e transmissão. Em particular, uma técnica especialmente útil para a caracterização de filmes finos nano-estruturados é a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo na geometria de incidência rasante (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering* - GISAXS). Esta técnica permite a obtenção de forma, tamanho médio, densidade numérica e orientação de nanopartículas depositadas sobre substratos planos ou embebidas em filmes finos depositados sobre substratos. Se a forma das nanopartículas é conhecida – através de uma técnica de caracterização complementar, como a microscopia eletrônica de transmissão, por exemplo – a intensidade de GISAXS permite determinar a função que descreve a distribuição em tamanhos das nanopartículas. A técnica permite ainda a determinação da forma e da orientação de estruturas que apresentem baixa dispersão em tamanho (GLATER; KRATKY, 1982; LAZZARI, 2006).

A vantagem desta técnica é que a partir da escolha adequada do ângulo de incidência e da energia dos raios X utilizados, é possível estudar seletivamente a contribuição de uma dada camada da superfície da amostra, evitando (ou suprimindo consideravelmente) o espalhamento que é produzido pelo substrato (LAZZARI, 2006). Além disso, devido à possibilidade de irradiar áreas relativamente

grandes, tipicamente de 1cm^2, esta técnica permite obter informações sobre um número significativamente maior de nanopartículas se comparada, por exemplo, com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* – TEM).

Outra vantagem é a possibilidade de medidas em altas temperaturas, o que torna possível estudar os mecanismos envolvidos nos processos de formação e crescimento de nanopartículas *in situ*, durante o tratamento térmico da amostra. Conhecida a dependência entre parâmetros como raio médio, dispersão em tamanho e volume total da fase ocupada pelas nanopartículas é possível determinar os mecanismos envolvidos na formação das nanopartículas em função do tempo de tratamento térmico. O conhecimento adquirido pode então ser aplicado para a obtenção de processos que levem a um estado final com partículas de tamanho, dispersão em tamanho e ordenamento pré-estabelecidos.

Uma das dificuldades experimentais que se impõem neste caso – estudo *in situ* por GISAXS durante o tratamento térmico das amostras – é o controle preciso da posição e orientação da amostra durante o tratamento térmico. A permanência destes parâmetros fixos durante o tratamento térmico das amostras é necessária porque a distribuição angular da intensidade de espalhamento (padrão de intensidade de GISAXS) depende fortemente do valor dos mesmos. A Figura 1 mostra o efeito do ângulo de incidência nos padrões de intensidade de GISAXS calculados para diferentes valores de ângulo de incidência, em uma amostra contendo nanopartículas esféricas com raio igual a 5 nm e com índice de refração do substrato igual a $n = 1 - 6 \times 10^{-6} - i \times 2 \times 10^{-8}$. A diferença nos padrões de espalhamento é evidente e, portanto, a tentativa de análise destes padrões, usando o mesmo valor de ângulo de incidência poderia levar a dificuldades na obtenção de um ajuste satisfatório, que certamente conduziria a resultados incorretos.

Variações na altura da amostra e, portanto, da sua superfície, em relação ao feixe de raios X direto podem ainda ocasionar significativa redução na intensidade de GISAXS como um todo. Isso ocorre porque, em geral, a altura da seção reta do feixe é ajustada para que seu valor seja aproximadamente igual ao valor necessário para irradiar somente a superfície da amostra.

Em condições usuais de medida, a dimensão do feixe maior do que 0,5 mm^2 não leva a qualquer aumento na intensidade de espalhamento de raios X devido às nanoestruturas, porém, acarreta aumento da intensidade de espalhamento parasita

(intensidade de espalhamento de raios X indesejada devida a fendas, espaços com ar e janelas de câmaras de vácuo). Nestas condições, a altura do feixe se limita a algumas poucas dezenas de micrometros, portanto, variações da altura da amostra, de poucos micrometros, já impedirão que toda a sua superfície seja irradiada pelo feixe de raios X, acarretando uma diminuição da intensidade total de GISAXS. Mudanças de intensidade ocasionadas por variações na altura da amostra impedem estudos nos quais o parâmetro a ser medido depende da intensidade total. Entre tais parâmetros podemos citar o número de partículas espalhadoras e a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas na amostra.

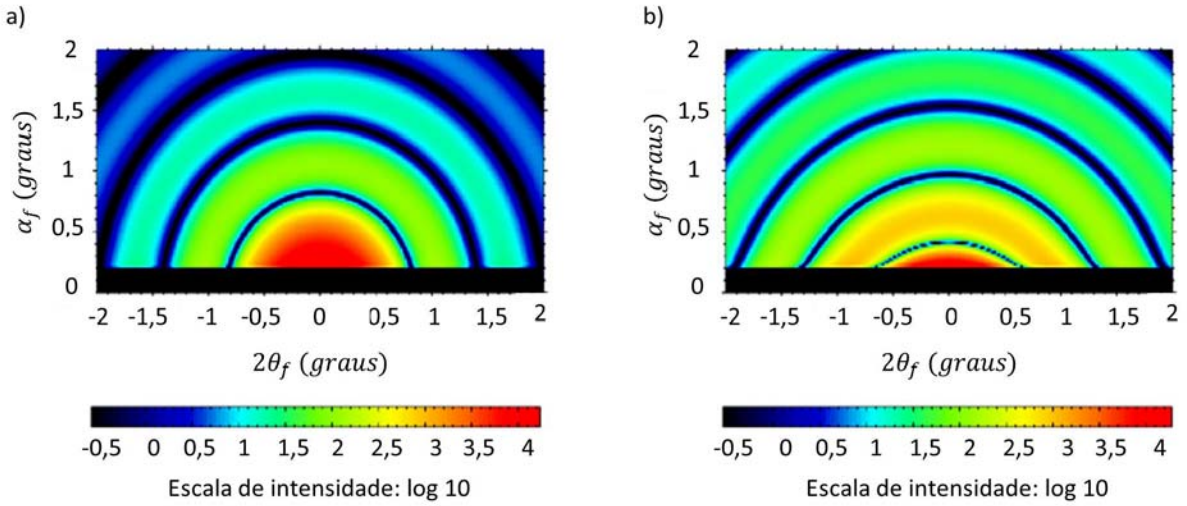

FIGURA 1 – a) Intensidade de GISAXS correspondente a nanopartículas esféricas com raio igual a 5 nm calculada usando o programa *IsGISAXS*, para o ângulo de incidência com a superfície igual a 0,1985 graus de um material com índice de refração $n = 1 - 6 \times 10^{-6} - i \times 2 \times 10^{-8}$ e b) Espalhamento da mesma amostra para um ângulo de incidência igual a 0,5 graus.

FONTE: O Autor (2013).

Tentativas anteriores de estudos pela técnica de GISAXS, em uma câmara não especialmente desenhada para esta técnica (KELLERMANN *et al.*, 2003), mostraram a existência de movimentos da amostra durante o aumento ou diminuição da temperatura. Estes movimentos são devidos a dilatações e afrouxamentos de peças que sustentam a amostra no interior da câmara, afrouxamentos estes consequentes à expansão térmica desigual das diferentes partes que formam o sistema que sustenta a amostra. No caso do porta-amostra desta câmara, algumas partes eram feitas em aço inoxidável e outras partes em cerâmica porosa. A diferença nos coeficientes de dilatação destes materiais resultou em afrouxamento e movimentos durante o processo de aquecimento. Utilizando esta câmara, com uma

pequena modificação do porta-amostra, obtivemos os padrões de espalhamento de GISAXS de um filme de SiO_2 dopado com Co e depositado sobre monocristal de silício (ver Figura 36, na pág. 66).

Embora existam câmaras comercias para estudos por raios X em altas temperaturas (*Anton Paar* e *Rigaku*, por exemplo), estas câmaras se destinam, em sua grande maioria, a estudos por difração de raios X de amostras policristalinas – amostras formadas por um grande número de pequenos cristais (tipicamente alguns micrometros) – aleatoriamente orientadas. Para esta aplicação – difração de policristais – as restrições impostas em estudos por GISAXS, no que se refere à orientação da amostra, são menos importantes, já que o sistema é naturalmente desordenado e a existência de grãos aleatoriamente orientados é intrinsecamente desejável neste caso (CULLITY; STOCK, 2001). Além das dificuldades inerentes às necessidades específicas de estabilidade acima citadas, que levam a maiores dificuldades de projeto, acreditamos que, em parte, o número relativamente pequeno de câmaras comerciais para estudos por GISAXS a altas temperaturas se deve também a pequena demanda por esse tipo de instrumentação. Por outro lado, o aumento crescente no interesse de estudo de filmes finos envolvendo compósitos nano-estruturados nas últimas décadas, fez crescer o número de câmaras especialmente projetadas por diversos institutos de pesquisa ao redor do mundo, em especial nos laboratórios de radiação síncrotron (GROVES *et al.*, 2006; RENAULD *et al.*, 2006; TYO *et al.*, 2012). Apesar disto, o número de publicações reportando estudos de GISAXS *in situ*, durante o tratamento térmico das amostras, ainda é pequeno e, em geral, envolvem câmaras que operam em temperaturas relativamente baixas, com câmaras operando entre a temperatura ambiente até 630 K (FELICI *et al.*, 2007), até 533 K (GROVES *et al.*, 2006), até 120 °C (HERZORG *et. al.*, 2012), até 245 °C (KIM *et al.*, 2009), até 400 °C (LEE *et al.*, 2005), até 250 °C (LEE *et al.*, 2010), até 345 K (LEVINE *et al.*, 1991) e até 500 °C (WINANS *et al.*, 2004). Outras montagens são mais sofisticadas e formadas por câmaras que permitem estudos *in situ* da morfologia e crescimento de nano-ilhas em temperaturas bem mais elevadas (1400 °C) e em condições de ultra alto vácuo, durante a deposição dos filmes (*European Synchrotron Radiation Facility* – ESRF, Grenoble, França) (RENAULD *et al.*, 2006; REVENANT *et al.*, 2009). Outros exemplos são câmaras de GISAXS, com ambiente e temperatura controlados, para estudos durante reações de catálise, tais como as em uso nas linhas: i)12-ID-C do *Advanced*

Photon Source – APS, Chicago, que opera em temperaturas superiores a 600 °C (KIM *et al.*, 2009; TYO *et al*., 2012) e ii) a câmara de reação aquecida a laser, que opera até 1100 K em ultra alto vácuo ou até 600 K em presença de gases reativos, no ESRF (SAINT-LAGER *et al.*, 2007).

Com base na bibliografia existente, referente a estudos por GISAXS de amostras *in situ* e devido a crescente demanda por este tipo de instrumentação, deu-se prosseguimento ao projeto de uma câmara para estudos *in situ* por GISAXS e que ficaria disponível para todos os usuários do LNLS interessados nesta técnica. Pelas razões acima mencionadas, deu-se especial atenção à estabilidade mecânica e precisões dos movimentos, mesmo quando a câmara estiver submetida a altas temperaturas. Além disso, a câmara será capaz de proporcionar experimentos em alto vácuo e atmosferas de gases inertes, desde a temperatura ambiente até cerca de 1000 °C. Durante o projeto verificou-se ainda que, com pequenas modificações, a câmara poderá ser utilizada em estudos por difração de raios X na geometria de incidência rasante em quaisquer comprimentos de ondas da ordem dos raios X que possam ser pré-selecionadas pelas estações experimentais do LNLS.

Paralelamente ao projeto e construção da nova câmara, foram realizados testes e modificações com uma câmara já existente na linha de SAXS do LNLS e que é utilizada em estudos por SAXS a altas temperaturas. No caso da técnica de SAXS a geometria utilizada é a convencional, por transmissão. Nela o feixe de raios X incide perpendicularmente a uma amostra fina, de modo que o espalhamento é transmitido através da amostra. Devido à alta absorção dos substratos sobre os quais os filmes finos são depositados, esta geometria não pode ser utilizada no estudo de nanoestruturas destas amostras. Assim projetamos um novo porta-amostras, com pequenas modificações em relação ao original, mas no qual a amostra poderá ter a sua superfície irradiada em incidência rasante. Aplicamos a câmara modificada no estudo da cinética de formação de nanopartículas em um filme de SiO_2 dopado com Co e depositado sobre monocristal de silício. Além de permitir o estudo acima citado, o trabalho com esta câmara nos permitiu adquirir experiência que foi utilizada no projeto da nova instrumentação. Este estudo constitui a segunda parte deste trabalho.

O interesse inicial do estudo citado no parágrafo anterior era a determinação da distribuição em tamanho de nanopartículas de Co no interior e na superfície do filme de cobalto, que são utilizadas como catalisadores do crescimento de nanofios

de carbono. No entanto, um estudo por GISAXS e TEM neste sistema, numa amostra tratada *ex situ*, mostrou que, juntamente com a formação de nanopartículas de cobalto no filme fino de SiO_2, ocorre também a formação de nanohexágonos de $CoSi_2$ no silício sobre o qual o filme tinha sido depositado (KELLERMANN *et al*., 2012). Os resultados sugerem, portanto, que, em certas circunstâncias, o Co pode difundir no Si cristalino formando os nanocristais de $CoSi_2$ acima mencionados. Esse estudo mostrou que as nanoplacas hexagonais formadas apresentavam baixa dispersão em tamanho. A espessura e o tamanho de cada lado lateral dos nanohexágonos eram de cerca de 3 nm e 20 nm, respectivamente. Imagens de TEM deste sistema mostraram ainda que os nanohexágonos crescem epitaxialmente com a estrutura cristalina do Si e que eles têm sua superfície maior paralela a um dos quatro planos da família $\{1\ 1\ 1\}$ do Si. Uma imagem de TEM, extraída desse estudo, está mostrada na Figura 2. O interesse imediato neste compósito se deve ao fato de que o $CoSi_2$ apresenta boa condutividade elétrica (20 $\mu\Omega$/cm) e é estável mesmo a altas temperaturas (CORNI *et al*. 2004). Tais características, juntamente com a possibilidade de integração ao silício, conferem a este material propriedades atrativas, com potencial para aplicação na microeletrônica, em dispositivos de alta velocidade.

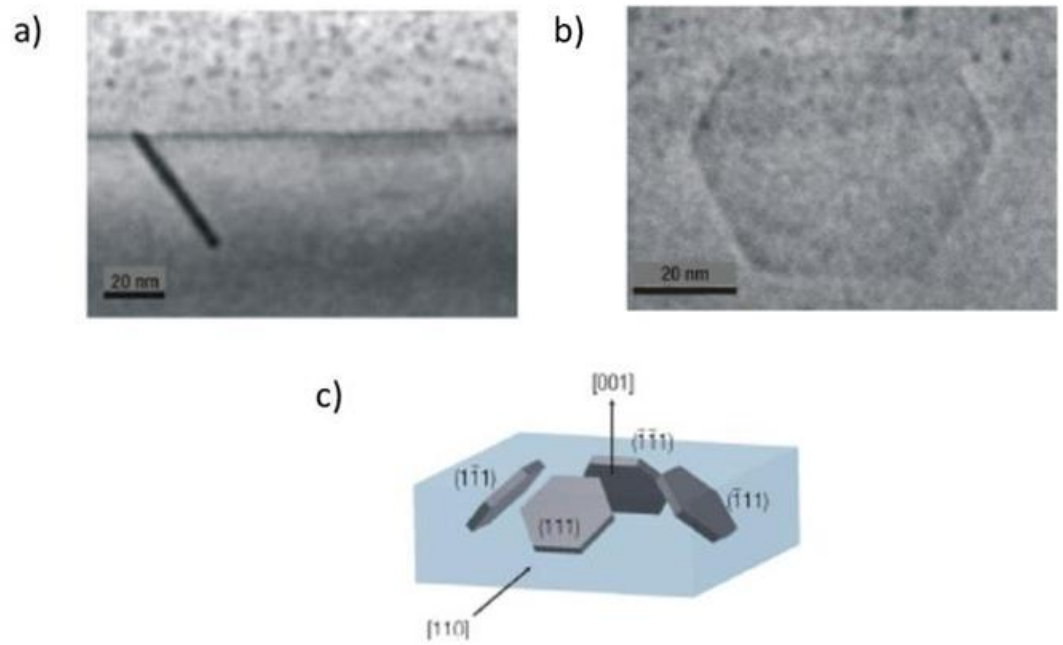

FIGURA 2 – a) e b) Imagens de TEM mostrando os nanocristais de CoSi2 formados no interior do Si e c) um esquema mostrando como os nanocristais estão orientados em relação as direções cristalográficas do Si.

FONTE: KELLERMANN *et al.(*2012).

O passo seguinte na caracterização deste sistema passa pela determinação de processos que permitam o controle das características estruturais. No entanto, para alcançar este objetivo, é necessária uma maior compreensão da cinética envolvida na formação e crescimento destes nanohexágonos. Entre as questões que gostaríamos de responder estão: i) em que momento do processo de preparação das amostras os nanohexágonos são formados?, ii) com que taxa se dá o crescimento ao longo das suas diferentes dimensões (espessura e comprimento lateral)? e iii) por que os nanohexágonos se formam somente em certas posições sobre a superfície do Si? Na tentativa de avançar com o conhecimento sobre este sistema e responder estas perguntas, pelo menos em parte, realizou-se um estudo onde várias medidas de GISAXS foram tomadas ao longo do tratamento térmico de uma amostra similar a estudada anteriormente. A partir da análise das intensidades tomadas em diferentes períodos ao longo do tratamento térmico, foi possível determinar o tamanho das nanoestruturas formadas em função do tempo de tratamento térmico da amostra a 700 °C.

Em resumo, este trabalho possui os seguintes objetivos principais: i) o projeto e a construção de uma câmara para estudos por GISAXS com ambiente (alto vácuo ou gases inertes) e temperatura controlados e ii) o estudo *in situ*, durante tratamento isotérmico a alta temperatura, do mecanismo envolvido na formação de nanoestruturas hexagonais de $CoSi_2$ no interior de um monocristal de silício, a partir da difusão de Co inicialmente dissolvido num filme de SiO_2 depositado sobre o monocristal.

Desta forma, nesta dissertação vamos apresentar a teoria de espalhamento de raios X a baixo ângulo por incidência rasante (Capítulo 2). Na sequência, vamos descrever o projeto da câmara com ambiente e temperatura controlados para a técnica de GISAXS (Capítulo 3). Posteriormente vamos apresentar os resultados obtidos sobre crescimento das nanopartículas que se formam dentro do filme fino de SiO_2 e no substrato de Si (Capítulo 4). Ao final apresentaremos as conclusões (Capítulo 5) e os trabalhos futuros a serem desenvolvidos (Capítulo 6).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

No que se refere ao processo de interação entre o feixe primário de raios X e as nanoestruturas que compõe a amostra, a teoria que descreve o espalhamento de raios X a baixo ângulo na geometria de incidência rasante (GISAXS) é semelhante a teoria de espalhamento de raios X convencional, por transmissão, (*Small Angle X-ray Scattering* - SAXS). O diferencial da técnica de GISAXS em relação à técnica de SAXS é que o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe de raios X incidente é rasante, normalmente menor que 1°, enquanto que, para a técnica de SAXS o feixe de raios X incide perpendicularmente sobre a superfície da amostra a ser analisada (Figura 3).

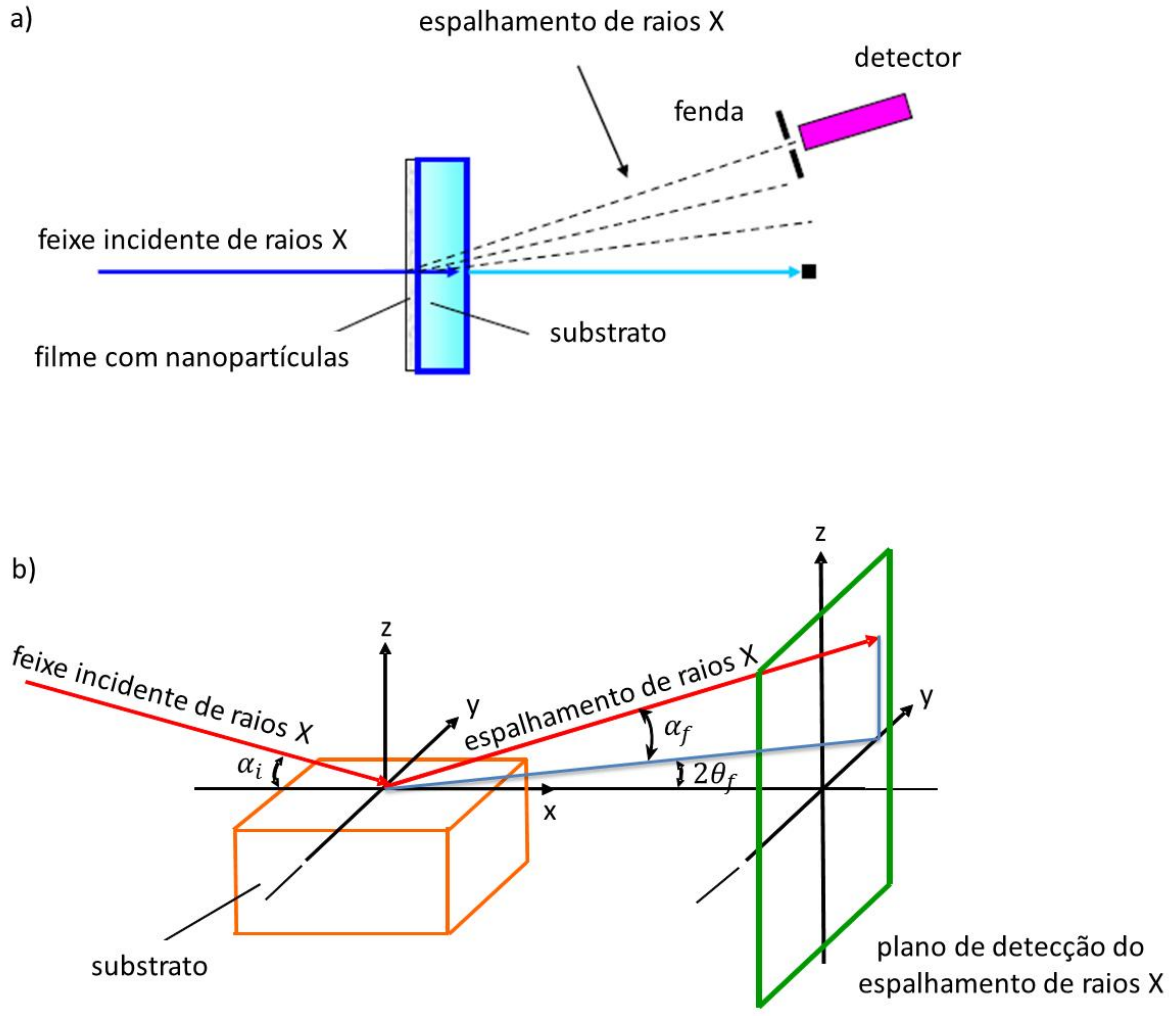

FIGURA 3 – Representação das técnicas de: a) SAXS e b) GISAXS.
FONTE: KELLERMANN, G. *et al*. (2014).[1]

[1] KELLERMANN, G. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações.** Curitiba, 2014. Em preparação.

A técnica de GISAXS é mais adequada para o estudo de nanopartículas que possam estar depositadas abaixo ou acima da superfície de filmes finos que estão sobre a superfície de substratos espessos, porque a atenuação dos raios X incidentes e espalhados são minimizados nesta geometria, se comparada com a geometria com incidência perpendicular a superfície de um filme fino (SAXS convencional).

Como a teoria de espalhamento a baixo ângulo é a mesma para as duas configurações, SAXS e GISAXS, descreveremos a seguir alguns aspectos da teoria de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Os efeitos causados pela interação entre o feixe de raios X, incidente e espalhado, e a superfície, que devem ser considerados para a técnica de GISAXS, também serão discutidos neste capítulo.

2.1 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UM ELÉTRON

Sabe-se que a radiação do comprimento de onda dos raios X (que incidirá sobre os átomos da matéria) pode ser descrita, na formulação da eletrodinâmica clássica desconsiderando os spins dos fótons e dos elétrons, por uma onda eletromagnética, que é caracterizada por um campo elétrico e um campo magnético que oscilam de forma senoidal com o tempo. Esta onda eletromagnética pode interagir com uma partícula com carga elétrica, como um elétron, movendo-o em torno da sua posição inicial. A aceleração ou desaceleração deste elétron produz uma onda eletromagnética secundária de mesmo comprimento ao da onda que incidiu sobre este. Dizemos que as ondas incidentes, que neste caso são os raios X, são espalhadas pelos elétrons que interagiram com elas, sendo que cada elétron possui uma amplitude de espalhamento em uma dada direção. (CULITTY; STOCK, 2001).

Esta forma de interação em que os raios X incidentes possuem o mesmo comprimento de onda dos raios X espalhados é conhecida, pela teoria clássica, como espalhamento coerente ou espalhamento Thomson em homenagem a J. J. Thomson. Ele também demonstrou que a intensidade da onda espalhada por um elétron em todas as direções depende do ângulo de espalhamento 2θ e da distância

entre o objeto espalhador e o ponto de detecção da intensidade espalhada r. A relação entre estas variáveis são descritas pela equação 1. (CULITTY; STOCK, 2001).

$$I = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2}\right) \left(\frac{1}{r^2}\right) \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}\right), \quad (1)$$

onde I é intensidade dos raios X espalhados a uma distancia r do espalhador (elétron), I_0 é a intensidade dos raios X incidentes, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ mkgC^{-2}, e é carga do elétron em coulombs – $1{,}602 \times 10^{-16}$ C, m é a massa do elétron em kg – $9{,}109 \times 10^{-31}$ kg. Para medidas de espalhamento a baixo ângulo o fator de polarização, que corresponde ao último termo entre parênteses da equação 1, assume valor próximo a 1 e pode ser desconsiderado. (CULITTY, STOCK, 2001; GLATER; KRATKY, 1982).

2.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UM ÁTOMO

Quando o feixe de raios X incide sobre um átomo, numa descrição simplificada, pode-se esperar que o núcleo deste átomo contribuísse no processo de espalhamento coerente de raios X. No entanto como o núcleo dos átomos possui uma massa muito maior que dos elétrons, a energia dos raios X incidentes não é suficiente para fazer com que o mesmo oscile em torno da sua posição inicial. Sendo assim, a amplitude de espalhamento de um átomo é causada pela soma das amplitudes de espalhamento individuais dos elétrons que constituem este átomo. Em suma, a amplitude de espalhamento coerente de um átomo corresponde à soma da amplitude de espalhamento que cada elétron produz individualmente, desde que a amplitude de espalhamento seja medido na direção do feixe incidente de raios X, para $2\theta = 0°$. (CULITTY, STOCK, 2001).

Porém isto não é verdadeiro em todas as direções da onda espalhada. À medida que o ângulo de espalhamento, 2θ, aumenta a amplitude de espalhamento do átomo cai. Este decaimento da amplitude de espalhamento ocorre porque os elétrons estão situados em diferentes pontos do espaço, produzindo diferenças de fases entre as ondas espalhadas pelos diferentes elétrons. A amplitude de

espalhamento depende do ângulo de espalhamento entre a onda incidente e a onda espalhada (Figura 4). (CULITTY, STOCK, 2001).

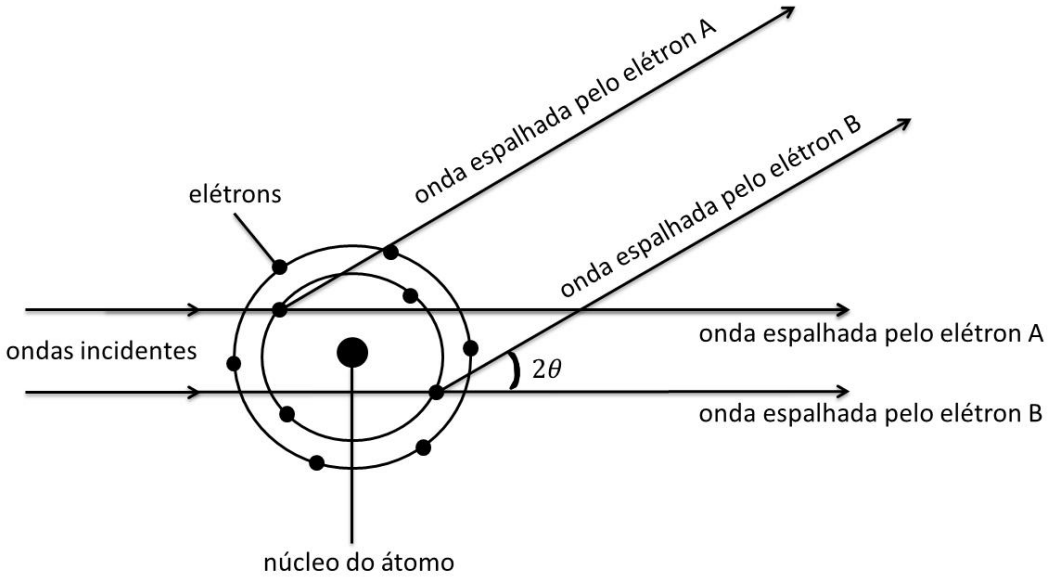

FIGURA 4 – Representação do espalhamento de um átomo.
FONTE: O autor (2013).

A diferença entre os vetores de onda espalhado $\vec{K}_f$ e incidente $\vec{K}_i$, denominado vetor de espalhamento (ou vetor de momento transferido) $\vec{q}$, está associado ao ângulo de espalhamento 2θ, como segue:

$$\vec{q} = \vec{K}_f - \vec{K}_i, \tag{2}$$

os módulos destes dois vetores, $\vec{K}_f$ e $\vec{K}_i$, são iguais a $\frac{2\pi}{\lambda}$. O módulo de $\vec{q}$ é igual a $\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$, com λ o comprimento da onda incidente.

Para um sistema de vários átomos que estão distribuídos aleatoriamente, a amplitude de espalhamento $F_A(\vec{q})$ destes átomos é a soma do fator de espalhamento atômico de cada átomo f_i multiplicado pelo seu fator de fase associado $e^{-i\vec{q}\vec{r}_i}$ (LAZZARI, 2006):

$$F_A(\vec{q}) = \sum_{i=1}^{n} f_i e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} \tag{3}$$

A intensidade de espalhamento total será proporcional ao produto entre as amplitudes de espalhamento dos átomos e o seu complexo conjugado (LAZZARI, 2006):

$$I(\vec{q}) \propto F_A(\vec{q})F_A(\vec{q})^* = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} f_i f_j e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \tag{4}$$

2.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO POR UMA PARTÍCULA

Normalmente em experimentos pela técnica de SAXS ou GISAXS o feixe de raios X incidentes na amostra é colimado e monocromático. Para energias convencionalmente utilizadas em estudos por SAXS a interação do feixe de raios X incidente com as partículas ocorre através do efeito Thomson, ou seja, a interação onda-partícula acontece sem a absorção de energia dos raios X incidentes. Esta interação pode ser descrita da seguinte maneira: as ondas de raios X incididas fazem os elétrons que compõem a amostra oscilarem na frequência destas ondas, que posteriormente são espalhadas em vários ângulos em relação ao feixe incidente, denominado 2θ (Figura 5). (GLATER; KRATKY, 1982).

Para calcular a amplitude de espalhamento de uma partícula, vamos assumir como referência dois elementos de volume, um situado na posição O e outro situado na posição B. A diferença de caminho óptico entre dois raios, 1 e 2, resulta em uma diferença de fase entre as ondas espalhadas. Note que, estamos supondo que essa partícula possui forma e densidade eletrônica qualquer (Figura 5). (GLATER; KRATKY, 1982).

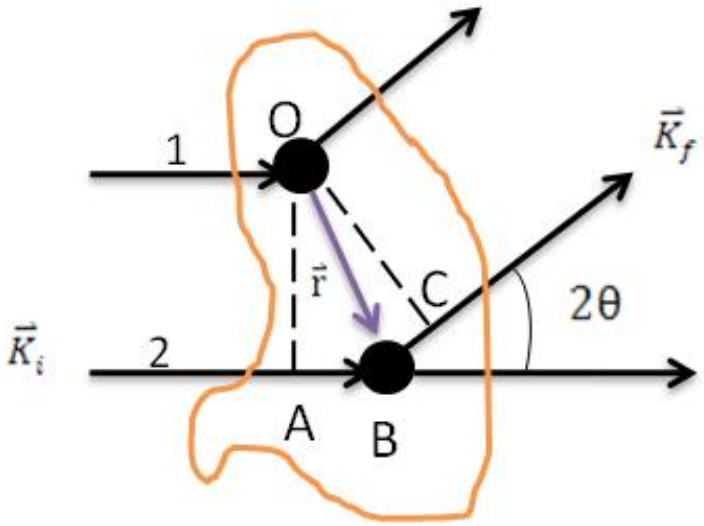

FIGURA 5 – Espalhamento de raios X por uma partícula qualquer.
FONTE: O autor (2013).

A amplitude da onda espalhada pelos elétrons contidos neste elemento de volume $d^3\vec{r}$ é igual à soma da amplitude de espalhamento de um único elétron F_e

multiplicado pelo número de elétrons contidos neste volume $\rho(\vec{r})$ e pelo fator de fase associado à onda espalhada $e^{-i\vec{r}\vec{q}}$, ou seja:

$$F(\vec{q}) = \int_V F_e \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{r}\vec{q}} d^3\vec{r} \quad (5)$$

Matematicamente, a equação 5 é a transformada de Fourier da densidade eletrônica da partícula espalhadora. Desta forma, a intensidade de raios X espalhados por uma amostra é proporcional ao quadrado da diferença de densidade eletrônica entre o objeto espalhador e a matriz na qual ele está embebido, e ao quadrado do módulo da amplitude de espalhamento, ou seja:

$$I(\vec{q}) \propto (\rho_a - \rho_s)^2 |F(\vec{q})|^2 = F(\vec{q}) \cdot F(\vec{q})^*, \quad (6)$$

onde $F(\vec{q})^*$ é o complexo conjugado de $F(\vec{q})$; ρ_a e ρ_s são as densidades eletrônicas da do objeto espalhador e da matriz na qual o objeto está embebido, respectivamente.

Para um sistema formado por várias partículas a intensidade total é proporcional o quadrado do módulo da soma das amplitudes de espalhamento de cada partícula, como segue:

$$I(\vec{q}) \propto |\sum_i F_i(\vec{q})|^2 = \sum_i |F_i(\vec{q})|^2 + \sum_{i,j \neq i} F_i(\vec{q}) F_j(\vec{q})^* e^{-i\vec{q}\vec{r}_{ij}} \quad (7)$$

O primeiro termo da equação 7 corresponde à contribuição de cada partícula para a intensidade do espalhamento. O segundo termo da equação 7 está relacionado com a correlação que pode ocorrer entre as partículas dentro do sistema. A intensidade espalhada também depende da diferença entre as densidades eletrônicas das partículas e a matriz na qual elas estão presentes, ou seja, quanto maior a diferença entre estas densidades maior será a intensidade de raios X espalhada. Para sistemas em que as partículas estão aleatoriamente distribuídas e a concentração de partículas é baixa o segundo termo da equação 7 pode ser negligenciado em uma primeira aproximação.

2.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXO ÂNGULO NA GEOMETRIA DE INCIDÊNCIA RASANTE (GISAXS)

A diferença entre a técnica de GISAXS e a técnica de SAXS está no ângulo de incidência do feixe em relação à superfície da amostra. Na técnica de SAXS a incidência do feixe de raios X é perpendicular ao plano da amostra. Já para a técnica de GISAXS o ângulo entre a superfície da amostra e o feixe de raios X incidente é rasante, na maioria dos casos menor que 1° (Figura 3). Portanto, nas seções seguintes vamos generalizar a teoria de SAXS para a técnica de GISAXS incluindo os fenômenos de superfície que ocorrem por causa do ângulo de incidência dos raios X.

2.4.1 Índice de refração

Quando o ângulo de incidência entre o feixe de raios X e a superfície de uma amostra é maior que o ângulo crítico de reflexão externa total α_c desta superfície, ocorre a refração e a reflexão do feixe de raios X incidente (Figura 6). (TOLAN, 1999).

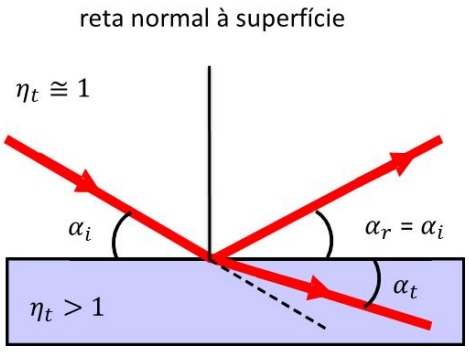

FIGURA 6 – Representação do ângulo de incidência, de reflexão e de transmissão.
FONTE: KELLERMANN, G. *et al*. (2014).[2]

Podemos obter uma relação entre o ângulo de incidência α_i e o ângulo refratado α_t através da Lei de Snell (ALS-NIELSEN; MCMRROW, 2011):

[2] KELLERMANN, G. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações.** Curitiba, 2014. Em preparação.

$$\eta_i \sin \alpha_i = \eta_t \sin \alpha_t \ , \tag{8}$$

onde η_i e η_t são os índices de refração do meio incidente e do meio refratado, respectivamente; α_i, α_r e α_t são os ângulos de incidência, reflexão e refração em relação a superfície do material.

Por outro lado, para a incidência de raios X em ângulos menores que o ângulo crítico α_c ocorre a reflexão externa total do feixe de raios X incidente, pois o índice de refração do meio de incidência é maior que o índice de refração do material que está sendo irradiado pelo feixe de raios X.

Já quando o ângulo de incidência dos raios X α_i é igual ao ângulo crítico da superfície α_c o feixe refletido de raios X tangencia a superfície, ou seja, $\alpha_r \cong 0°$. Nesta configuração podem ser obtidos espalhamentos a baixo ângulo de nanopartículas que estão sobre a superfície. O ângulo crítico de reflexão externa total da superfície de um material pode ser obtido pela Lei de Snell, assumindo que o valor do ângulo transmitido α_t é igual à zero e conhecendo os valores de η_i e η_t.

Sabe-se também que o índice de refração de um material pode ser escrito através de um número complexo (TOLAN, 1999):

$$\eta = 1 - \delta - i\beta \tag{9}$$

Tipicamente os valores de δ e β são da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} para comprimentos de ondas da ordem dos raios X. Esses índices podem ser calculados pelas seguintes expressões:

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^{n} \frac{f_0^j(\vec{q}) + f_j'(\lambda)}{Z} \tag{10}$$

e

$$\beta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^{n} \frac{f_j''(\lambda)}{Z}, \tag{11}$$

onde λ é o comprimento da onda incidente, r_e é o raio clássico do elétron $2{,}814x10^{-5}$ Å), $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica dos elétrons na posição $\vec{r}$, $f_0(\vec{q})$ é o fator de espalhamento atômico para energias longe da borda de absorção do átomo, Z é número atômico do átomo espalhador e os coeficientes $f'(\lambda)$ e $f''(\lambda)$ estão relacionados com a parte real e imaginária, respectivamente, da correção do fator de espalhamento atômico para energias próximas a energia de absorção do átomo. Quando a energia de raios X incidente está perto da energia de absorção do átomo, esses coeficientes de correção do fator de espalhamento se tornam importantes para o índice de refração do material e não devem ser desprezados. (TOLAN, 1999).

2.4.2 Profundidade de penetração

Para estudos onde as partículas estão enterradas, o ângulo de incidência do feixe de raios X pode ser ajustado para que o feixe que é refratado pela superfície penetre-a e interaja com as partículas que estão sob essa superfície. As ondas de raios X que são refratadas atuam como um feixe de raios X primário para essas partículas. A profundidade de penetração Λ dos raios X, por ser calculada através da equação 12. (TOLAN, 1999).

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\pi}\left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2)\right]^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

A profundidade de penetração é medida perpendicularmente a superfície de incidência. A intensidade transmitida I_t através da superfície decai por fator de exponencial do valor da intensidade do feixe de raios X incidente I_i. A Figura 7(a) representa a variação da profundidade d em função da razão de $\frac{I_t}{I_i}$ para diferentes valores de Λ. Já a dependência de Λ em função do ângulo de incidência α_i e da energia dos fótons incididos estão representadas pelas Figuras 7(b) e 7(c), respectivamente.

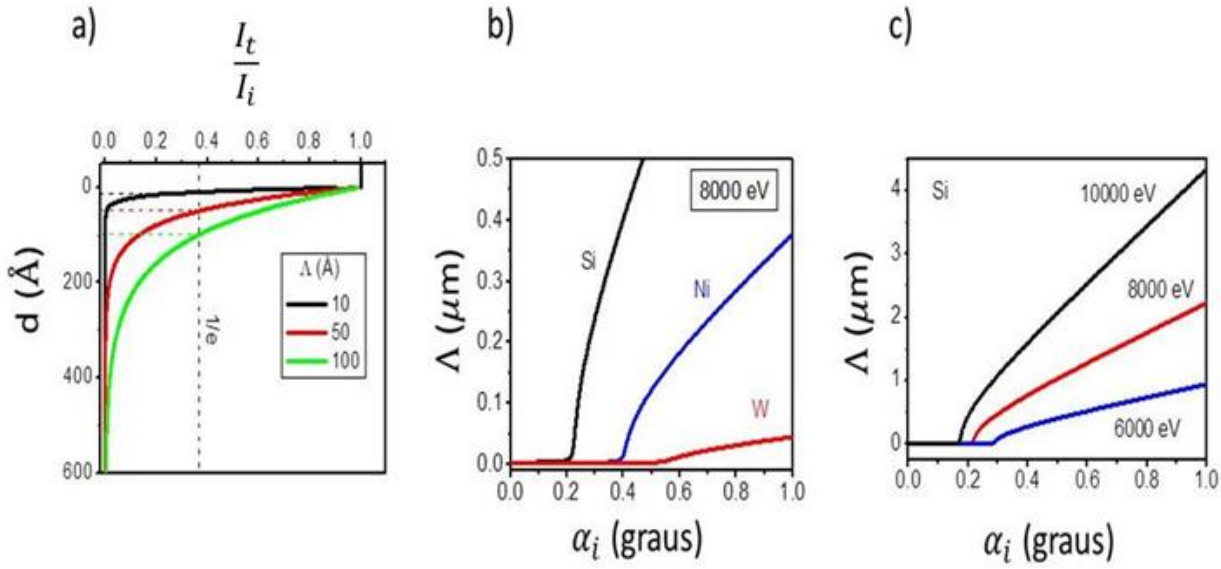

FIGURA 7 – Comportamento da penetração dos raios X. a) relação entre a razão e a profundidade de penetração, b) relação entre o ângulo de incidência e o parâmetro de penetração para diferentes materiais e c) relação entre o ângulo de incidência e o parâmetro de penetração do silício para diferentes energias.

FONTE: KELLERMANN, G. *et al*. (2014).[3]

[3] KELLERMANN, G. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações.** Curitiba, 2014. Em preparação.

2.4.3 Coeficientes de Fresnel

Através dos coeficientes de Fresnel podemos relacionar a intensidade refletida e espalhada em relação à intensidade de raios X incidente. Esses coeficientes podem ser descritos através de duas polarizações: s e p.

A polarização s tem como referência o vetor campo elétrico perpendicular ao plano de incidência, (o plano que contém a reta normal da superfície e o feixe incidente). A refletividade e a transmissão para essa polarização são respectivamente (TOLAN, 1999):

$$R_s = \left|\frac{K_{i,Z}-K_{t,Z}}{K_{i,Z}+K_{t,Z}}\right|^2 \tag{13}$$

e

$$T_s = \left|\frac{2K_{i,Z}}{K_{i,Z}+K_{t,Z}}\right|^2, \tag{14}$$

onde os componentes $K_{i,Z}$ e $K_{t,Z}$, são os módulos dos vetores de onda, incidente e refratado do feixe primário de raios X, respectivamente. Os valores de $K_{i,Z}$ e $K_{t,Z}$ podem ser obtidos geometricamente, através das expressões:

$$K_{i,Z} = \frac{2\pi}{\lambda}\sin\alpha_i \tag{15}$$

e

$$K_{t,Z} = n\frac{2\pi}{\lambda}\sin\alpha_t = \frac{2\pi}{\lambda}(n^2 - \cos^2\alpha_i)^{\frac{1}{2}}, \tag{16}$$

onde n é o índice de refração da superfície onde os feixes de raios X incidem; α_i e α_t, são os ângulos de incidência e transmissão em relação ao plano que contém a reta normal, respectivamente (Figura 6).

Já a refletividade e a transmissão para a polarização p, são (TOLAN, 1999):

$$R_p = \left|\frac{n^2K_{i,Z}-K_{t,Z}}{n^2K_{i,Z}+K_{t,Z}}\right|^2 \tag{17}$$

e

$$T_p = \left|\frac{2K_{i,Z}}{n^2K_{i,Z}+K_{t,Z}}\right|^2 \tag{18}$$

Esses coeficientes são importantes, pois de acordo com a escolha da energia dos raios X e do ângulo de incidência podemos alterar a intensidade dos raios X transmitido e refletidos pela superfície, como está exemplificado para uma

superfície de óxido de silício e outra de prata, ambas para a polarização s, na Figura 8.

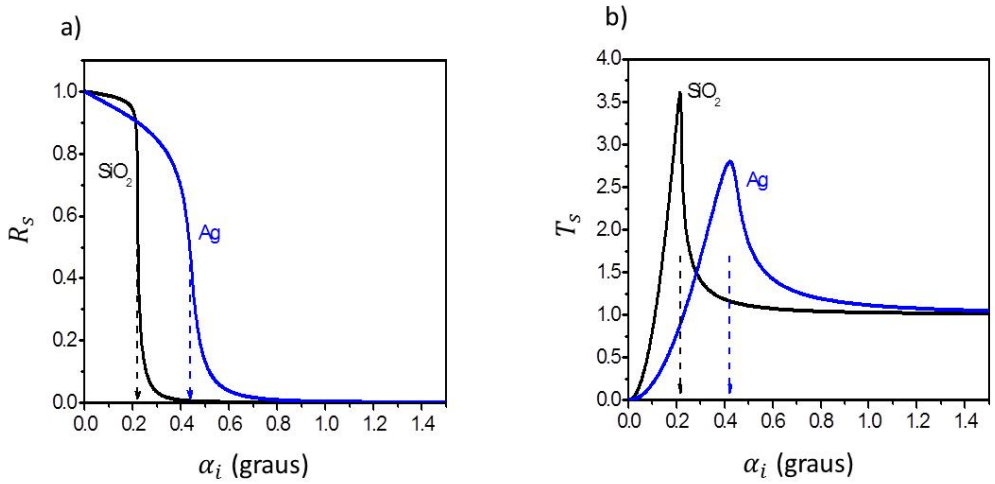

FIGURA 8 – a) refletividade e b) transmissão em função do ângulo de incidência para duas superfícies distintas ambas para polarização s.

FONTE: KELLERMANN, G. *et al*. (2014).[4]

2.4.4 Vetor de espalhamento de raios X na geometria de incidência rasante

Supondo uma superfície em que uma onda monocromática de raios X, de comprimento λ, incide com certo ângulo α_i e $2\theta_i$ em relação ao plano XY e ao eixo X, respectivamente (Figura 9). Se α_f e $2\theta_f$ são os ângulos: i) entre o feixe espalhado e a superfície da amostra e ii) o ângulo horizontal entre o feixe incidente e o feixe espalhado, respectivamente, podemos escrever um vetor de espalhamento $\vec{q}$ como sendo dado por: (LAZZARI, 2006).

$$\vec{q} = \vec{K}_f - \vec{K}_i = \frac{2\pi}{\lambda}\begin{pmatrix} \cos(\alpha_f)\cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i)\cos(2\theta_i) \\ \cos(\alpha_f)\sin(2\theta_f) - \cos(\alpha_i)\sin(2\theta_i) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (19)$$

[4] KELLERMANN, G. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações.** Curitiba, 2014. Em preparação.

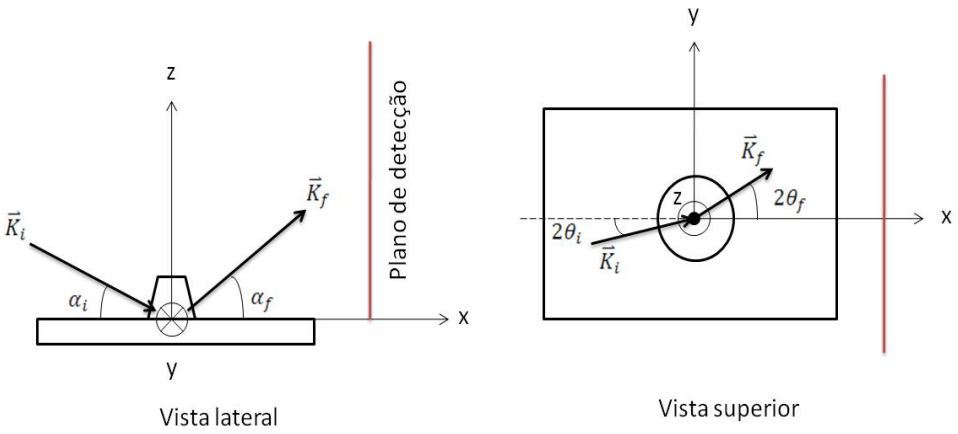

FIGURA 9 – Espalhamento de raios X na geometria de incidência rasante.
FONTE: O autor (2013).

2.4.5 Intensidade de espalhamento de raios X através da técnica de GISAXS

A intensidade de raios X medida em um dado pixel no detector pode ser proveniente de diferentes vetores de espalhamento, associados aos diferentes processos (Figura 10). (LAZZARI, 2006).

O primeiro processo de espalhamento ocorre quando o feixe incidente interage diretamente com a partícula. Nesse caso, o espalhamento detectado provém diretamente da partícula espalhadora, não havendo interação entre o feixe e a superfície onde está depositada a partícula. O módulo do vetor de espalhamento da componente vertical é dado por $\mathrm{q_z} = \mathrm{K_{f,z}} - \mathrm{K_{i,z}}$, que é o mesmo vetor de espalhamento na geometria convencional (Figura 10a).

O segundo processo se refere ao caso em que a onda incidente primeiramente é refletida pela superfície para depois interagir com a partícula espalhadora. Neste caso o módulo do vetor de espalhamento da componente vertical será $\mathrm{q_z} = \mathrm{K_{f,z}} + \mathrm{K_{i,z}}$ (Figura 10b).

Outra possibilidade ocorre quando a onda incidente interage com a partícula e a onda espalhada é refletida pela superfície do substrato. O módulo do vetor de espalhamento da componente vertical será $\mathrm{q_z} = -\mathrm{K_{f,z}} - \mathrm{K_{i,z}}$ (Figura 10c).

O último caso ocorre quando a onda incidente é refletida pela superfície antes de interagir com as partículas da amostra. Após a interação, a onda espalhada

é novamente refletida pela superfície da amostra. Para este caso, o módulo do vetor de espalhamento associado será $q_z = -K_{f,z} + K_{i,z}$. As demais componentes do vetor de espalhamento não são alteradas (Figura 10d).

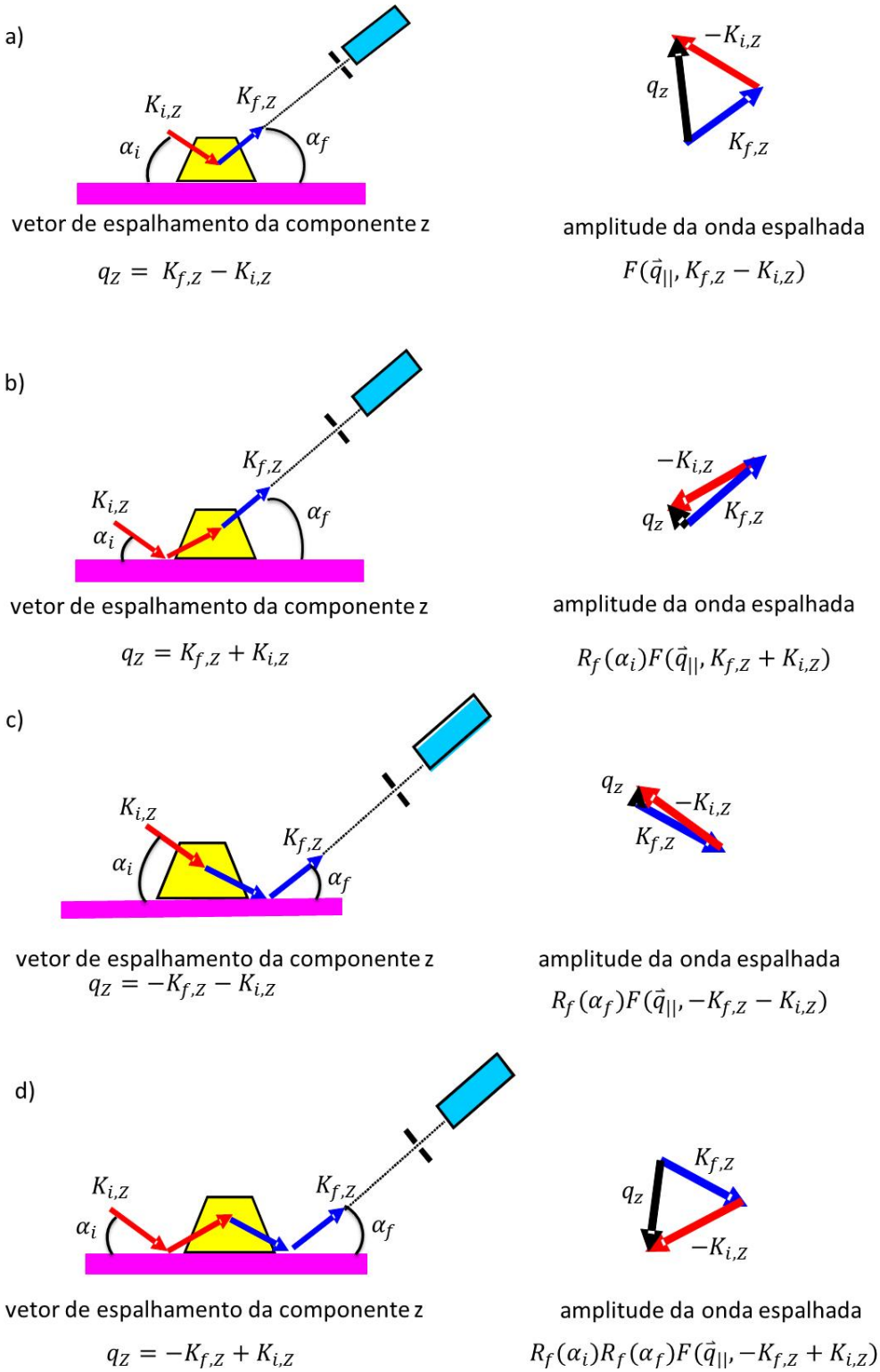

FIGURA 10 – Diferentes formas de espalhamento de raios X por partículas depositadas sobre uma superfície.

FONTE: KELLEMANN, G. *et al*.(2014).[5]

[5] KELLERMANN, G. *et al.* **Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações.** Curitiba, 2014. Em preparação.

O peso que cada interação tem na intensidade de espalhamento depende da refletividade da superfície da amostra, ou seja, de $\mathrm{R_F}(\alpha_\mathrm{i})$ e $\mathrm{R_F}(\alpha_\mathrm{f})$. Então, a amplitude total de espalhamento será a soma de todas as possíveis interações (Figuras 11a, 11b, 11c e 10d), ou seja:

$$f\left(\vec{q}_{||}, K_{f,z}, K_{i,z}\right) = F\left(\vec{q}_{||}, K_{f,z} - K_{i,z}\right) + R_F(\alpha_i)F\left(\vec{q}_{||}, K_{f,z} + K_{i,z}\right) + R_F F\left(\vec{q}_{||}, -K_{f,z} - K_{i,z}\right) + R_F(\alpha_i)R_F\left(\alpha_f\right)F\left(\vec{q}_{||}, -K_{f,z} - K_{i,z}\right), \quad (20)$$

onde $q_{||} = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$ com q_x e q_y sendo o módulo do vetor de espalhamento de raios X das componentes X e Y, respectivamente.

Outras formas de interações podem ocorrer para o espalhamento de raios X na geometria de incidência rasante, como em sistemas onde as partículas estão embebidas em camadas e multicamadas, porém estas não serão discutidas no presente trabalho.

2.4.6 Partículas enterradas sob a superfície

Para que o feixe de raios X chegue até as partículas que estão sob a superfície da amostra, devemos ajustar o seu ângulo de incidência α_i em relação à superfície da amostra, ângulo este calculado pela equação 8. Porém, para tal cálculo devemos saber conhecer o índice de refração do substrato e a profundidade que o feixe de raios X deve alcançar.

Outro fator importante a ser considerado, é que o vetor de espalhamento que é medido pelo detector não corresponde ao vetor espalhamento das partículas enterradas, este denominado $\vec{\tilde{\mathrm{q}}}$. As considerações que levam a essa conclusão são: i) que o vetor de onda que é refratado para dentro da amostra não é o mesmo vetor de onda incidente e ii) que o vetor de onda espalhado pelas partículas enterradas é refratado novamente quando passa pela interface da amostra com o meio. Além disso, somente a componente z do vetor de espalhamento é afetada nessa interação, então (LAZZARI, 2006):

$$\tilde{q}_z = \widetilde{K}_{f,z} - \widetilde{K}_{i,z} \quad (21)$$

com,

$$\widetilde{K}_{i,z} = -\sqrt{n_s^2 K_0^2 - K_{i,x}^2} \tag{22}$$

e

$$\widetilde{K}_{f,z} = \sqrt{n_s^2 K_0^2 - \left|K_{f||}\right|^2}\,, \tag{23}$$

onde, K_0 é o módulo do vetor de onda incidido fora da amostra; $K_{f||}$ a componente do vetor de onda espalhado paralelo à superfície da amostra; n_s é o índice de refração da amostra; $\widetilde{K}_{i,z}$ e $\widetilde{K}_{f,z}$ são os módulos dos vetores de onda incidente e espalhada dentro da amostra, respectivamente (Figura 11).

A refração que ocorre na interface da amostra varia a intensidade do feixe de raios X espalhado. A variação nesta intensidade está associada aos coeficientes de transmissão de Fresnel e aos ângulos de incidência e de espalhamento formados entre o feixe de raios X e a superfície da amostra. Os coeficientes de Fresnel podem ser obtidos através da equação 14, para o eixo z (LAZZARI, 2006):

$$T_s(K_{i,z}) = \left|\frac{2K_{i,z}}{K_{i,z}+\widetilde{K}_{i,z}}\right|^2 \tag{24}$$

e

$$T_s(K_{f,z}) = \left|\frac{2K_{f,z}}{K_{f,z}+\widetilde{K}_{f,z}}\right|^2 \tag{25}$$

Então a amplitude de espalhamento pode ser escrita como (LAZZARI, 2006):

$$f(\vec{q}_{||}, \tilde{q}_z, \alpha_i, \alpha_f) = T(K_{i,z})T(-K_{f,z})F(\vec{q}_{||}, \tilde{q}_z) \tag{26}$$

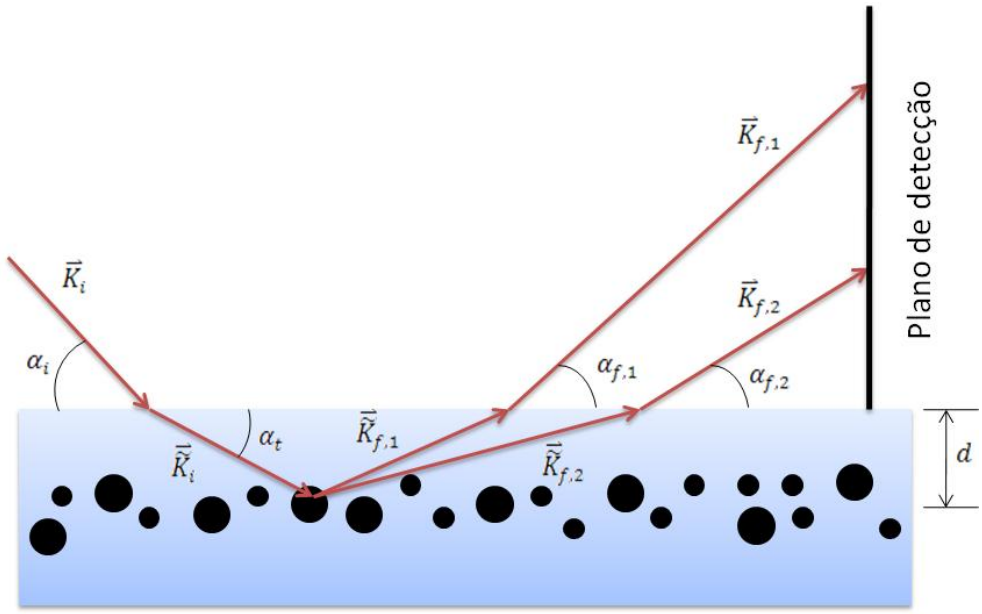

FIGURA 11 – Representação do feixe, incidente e espalhado, de raios X para partículas sob a superfície em um filme.

FONTE: O autor (2013).

Quando um feixe espalhado está próximo ao ângulo crítico de reflexão externa total pode ocorrer um máximo de intensidade, chamado pico de Yoneda e que é descrito pela função $\mathrm{T}\left(\mathrm{K}_{\mathrm{f,z}}\right)$. (YONEDA, 1964).

Também podemos notar que o caminho óptico que o feixe percorre dentro da amostra contribui para a modulação da intensidade do feixe espalhado. Este caminho percorrido pelos feixes espalhados no interior da amostra diminui à medida que α_f aumenta. Para os ângulos de espalhamento envolvidos nos experimentos de GISAXS, a dependência da atenuação A com α_f é dada por:

$$A = e^{\frac{\mu d}{\sin \alpha_f}}, \tag{27}$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear do meio percorrido pelo feixe de raios X, que depende da energia dos raios X utilizados e da composição da amostra; d é a profundidade onde as partículas espalhadoras estão enterradas e α_f é o ângulo formado entre o feixe espalhado e a superfície da amostra.

3 CÂMARA DE ALTA TEMPERATURA PARA MEDIDAS DE GISAXS

As principais características que uma câmara para estudos por GISAXS a alta temperatura deverá ter, foram discutidas com o grupo de pesquisadores que serão os potenciais usuários da câmara – pesquisadores de diferentes instituições, entre as quais: Universidade Nacional de La Plata, Argentina; Universidade de São Paulo (IFUSP); Universidade Federal do Paraná (Departamento de Física) e com os técnicos do grupo de projetos de instrumentação do LNLS. Nesta etapa foram definidas as principais capacidades que esta instrumentação deverá ter, tais como: máxima temperatura de operação, ambientes em que as amostras poderiam ser estudadas (vácuo, gases inertes, etc.), pressão mínima de operação, taxa máxima de aquecimento necessária, controle e monitoramento da temperatura e pressão, entre outras características que serão abordadas ao longo deste capítulo. Achou-se conveniente também que a mesma câmara – com pequenas modificações – poderia ser utilizada em estudos por difração de raios X (*X-Ray Diffraction* – DRX) em geometria de incidência rasante. Uma das razões para a inclusão desta possibilidade (DRX) é que atualmente as estações de difração do LNLS não contam com câmaras de alta temperatura especialmente desenhadas para operar em condições de alto vácuo e com alta estabilidade no que se refere à posição e orientação do porta-amostra. Condições que algumas vezes são necessárias quando se necessita evitar oxidação de superfícies, bem como, em medidas que requerem alta resolução angular em ambiente de temperatura controlado. No primeiro caso, a alteração estrutural e de composição causada pela oxidação e no segundo caso os desalinhamentos gerados durante o aquecimento, podem inviabilizar o experimento. A câmara foi projetada de modo que opere desde a temperatura ambiente até cerca de 1000 °C.

O maior desafio a ser superado no projeto de tal câmara é evitar os movimentos que surgem como consequência da expansão térmica das partes que formam o suporte que sustenta a amostra. Como será mostrado neste capítulo da dissertação, esse problema será minimizado com o desenho apropriado do porta-amostra. Além disso, a câmara será montada sobre goniômetros que permitem o ajuste angular dos três ângulos de Euler (θ, ϕ e φ), bem como movimentos de

translação para ajuste da altura da amostra. Tais movimentos são controlados externamente à cabana experimental, dentro da qual a câmara será instalada no LNLS, usando motores de passo controlados por computador. Desse modo, após uma caracterização prévia da câmara, visando medir a dependência do ângulo de incidência e da altura da amostra com a temperatura, será possível levantar uma curva de calibração que, se necessária, poderá ser utilizada em correções destes movimentos durante o aquecimento da câmara.

Além de estudos em temperatura variável, na qual a amostra pode ser aquecida desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada, a câmara também deve possibilitar a troca de amostras com o forno em alta temperatura, para estudos de transformações estruturais em condições isotérmicas.

Com relação aos intervalos e as precisões dos movimentos, a câmara deverá possuir movimentos: i) vertical com curso mínimo de 10 mm e precisão melhor que 3 μm, este sendo perpendicular à direção de incidência do feixe, para permitir o alinhamento vertical da amostra, ii) angular meridional θ, com a variação mínima de -10° a +10° e precisão de 0,01°, para ajuste do ângulo de incidência do feixe de raios X na amostra, iii) angular sagital ϕ, com variação mínima de -10° a +10° e precisão de 0,01°, iv) angular azimutal φ, com variação entre -15° e +15° e precisão de 0,01°, para alinhamento de amostras com estruturas orientadas.

Outra questão relevante em estudos por GISAXS, e de SAXS em geral, é a necessidade que o arranjo experimental seja desenhado de modo a minimizar a contribuição de qualquer espalhamento que não se origine da amostra que se pretende estudar. Esta intensidade é chamada de espalhamento parasita e se deve: i) ao espalhamento produzido pelos lábios das fendas que são utilizadas para definir as dimensões do feixe de raios X primário, ii) ao espalhamento pelo ar presente entre as seções das câmaras e iii) aos espalhamento pelas janelas das câmaras de vácuo, entre outros. Uma das maneiras de se evitar, ou então minimizar fortemente, esta contribuição, é conectar a câmara de amostras diretamente às câmaras de vácuo da linha de luz (KELLERMANN, *et al.*, 2003; CAVALCANTI, 2004). Este procedimento, no entanto, pode conduzir a novas dificuldades. Entre estas está, por exemplo, a restrição nos movimentos da câmara. Problemas enfrentados por pesquisadores do grupo mostraram que, mesmo quando conexões sanfonadas flexíveis (*bellows*) são utilizadas, elas dificultam o movimento, aumentando o torque sobre os motores acima da sua capacidade que leva a perda de passos e a erros no

posicionamento. Uma maneira possível de eliminar este problema é realizar os movimentos por dispositivos montados internamente à câmara. Neste caso, porém, devido à existência de elementos móveis a alta temperatura, novos problemas são introduzidos e que, para serem solucionados, levam, em geral, ao aumento na dimensão e peso da câmara devido às necessidades de isolamento térmico e de refrigeração. Outro problema importante que pode surgir quando a câmara é conectada diretamente ao vácuo das câmaras da estação experimental, é a contaminação da mesma com vapores de óleo das bombas utilizadas para fazer vácuo nestas câmaras. As bombas de vácuos utilizadas nas tubulações para vácuo (*flight tubes*) são bombas mecânicas que operam com lubrificação a óleo. A razão para isso é que o vácuo destas câmaras tem como principal finalidade evitar o espalhamento do feixe de raios X primário pelo ar. Na ausência de tais tubulações de vácuo o espalhamento devido ao ar poderia se sobrepor de modo significativo ao espalhamento da amostra. Neste caso são toleradas pressões de até 1×10^{-2} mbar que são facilmente alcançadas por bombas mecânicas e que apresentam baixo custo e versatilidade. Nota-se, portanto, que o controle da composição de qualquer atmosfera em todo o volume (tubulações para vácuo e da câmara de amostra) não seria algo prático.

Assim sendo, no presente projeto optou-se por manter a amostra fixa no interior de uma câmara com janelas de berílio ou *Kapton®*, isolando-a dos demais ambientes. Portanto, o alinhamento da amostra se dará através da movimentação de toda a câmara, completamente livre, utilizando os goniômetros e transladores dos difratômetros já existes nas estações experimentais.

A Figura 12 mostra um desenho da câmara projetada. Pelo desenho nota-se que a câmara é constituída de duas partes principais: i) a câmara principal, onde fica o porta-amostra durante o experimento e o elemento de aquecimento e ii) uma antecâmara, onde a amostra é instalada inicialmente e que pode ser isolada da câmara principal por uma válvula para alto vácuo tipo gaveta. A antecâmara permite que a região da câmara principal possa ser mantida em alta temperatura e sob alto vácuo durante toda a sua utilização. Isso evita oxidações nas partes internas da câmara principal, que ocorreriam se o forno fosse aberto em alta temperatura e que fatalmente levaria a uma diminuição da vida útil do sistema como um todo. Além disso, ela reduz o tempo de troca da amostra, que aumentaria se a câmara tivesse que ser resfriada sempre que a troca de amostras tivesse que ser feita.

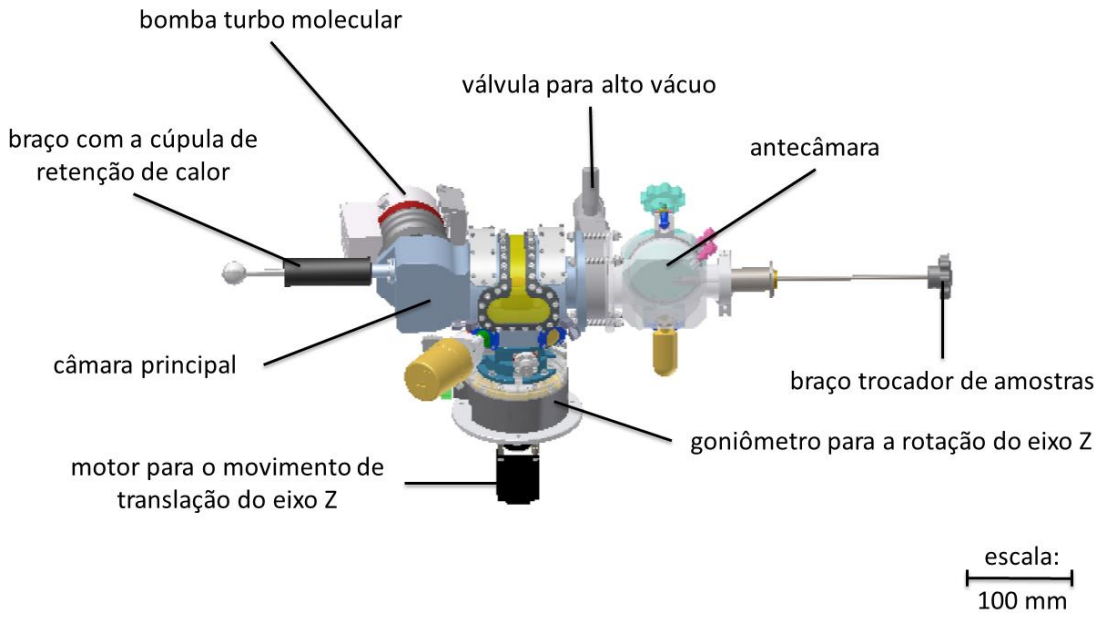
bomba turbo molecular
válvula para alto vácuo
braço com a cúpula de retenção de calor
antecâmara
câmara principal
braço trocador de amostras
goniômetro para a rotação do eixo Z
motor para o movimento de translação do eixo Z
escala:
100 mm

FIGURA 12 – Câmara de alta temperatura para as técnicas de GISAXS e XRD por incidência rasante.

FONTE: O autor (2013).

No entanto, a existência de uma antecâmara se mostra realmente importante para estudos em condições isotérmicas. A razão é que, se as medidas forem realizadas a baixas pressões (atmosfera gasosa ou em vácuo) ocorre uma diminuição significativa da potência perdida para as paredes da câmara se comparada com a potência dissipada para manter a mesma temperatura se a câmara estiver aberta (ar atmosférico). Assim, ao colocar a amostra numa câmara aberta à alta temperatura e em seguida fechá-la e fazer vácuo, ocorre um sobreaquecimento da amostra (a temperatura se eleva momentaneamente a valores muito maiores que os inicialmente ajustados) devido à súbita redução das perdas de calor enquanto a inércia térmica não consegue diminuir a potência já entregue ao suporte do porta-amostra. Visto que, em geral, as transformações estruturais (ou reações químicas) tem sua velocidade aumentada exponencialmente com a temperatura (Lei de Arrehenius), este sobreaquecimento na temperatura (que observamos em experimentos anteriores serem superiores a algumas dezenas de graus) pode levar a resultados totalmente incorretos.

Além da câmara principal e da antecâmara, a câmara de GISAXS conta ainda com uma pequena bomba turbo molecular que está conectada diretamente à câmara principal. O acoplamento da bomba diretamente à câmara minimiza impedâncias no bombeamento, causadas por *bellows* que geralmente são instalados

entre a bomba e a câmara. Isto permite alcançar a pressão final em pouco tempo, da ordem de minutos. Além disso, este arranjo evita qualquer tipo de resistência à livre movimentação da câmara, que poderia levar a perda de passos nos motores.

Como mostra a Figura 12, a câmara possui em sua parte inferior um sistema de translação vertical e de rotação do ângulo azimutal, ou seja, em torno do eixo Z da câmara, que são independentes aos goniômetros da estação experimental. Esses movimentos permitem ajustar a altura da superfície de amostras que tenham diferentes espessuras de modo a manter esta superfície sempre centrada nos eixos dos goniômetros e girar a amostra em relação ao feixe incidente para estruturas que possam estar orientadas sob ou sobre a amostra. Desse modo, já que o feixe de raios X incidente está centrado nos eixos do difratômetro, sempre que se ajuste um novo valor para os ângulos do goniômetro a amostra continuará centrada no feixe de raios X.

Nas seções seguintes deste capítulo, vamos descrever as características e os detalhes dos diversos componentes da câmara de alta temperatura para estudos por GISAXS e difração de raios X na geometria de incidência rasante.

3.1 CÂMARA PRINCIPAL

A câmara principal é necessária para que a amostra seja tratada termicamente em ambiente e temperatura controlados. Para a entrada e saída dos raios X durante o seu tratamento térmico, há janelas de feitas de *Kapton*® cobrindo a câmara principal. Escolhemos este tipo de material para compor as janelas da câmara principal porque as mesmas espalham menos raios X a baixo ângulo e possuem um custo de fabricação reduzido, pois não há necessidade de brasagem deste material a câmara principal se comparado com uma janela de berílio, por exemplo. Note que, a janela para a entrada dos raios X incidente e para saída da intensidade de GISAXS é mais larga que a de difração de raios X por incidência rasante para eventuais estudos onde as partículas possam estar orientadas (Figura 13).

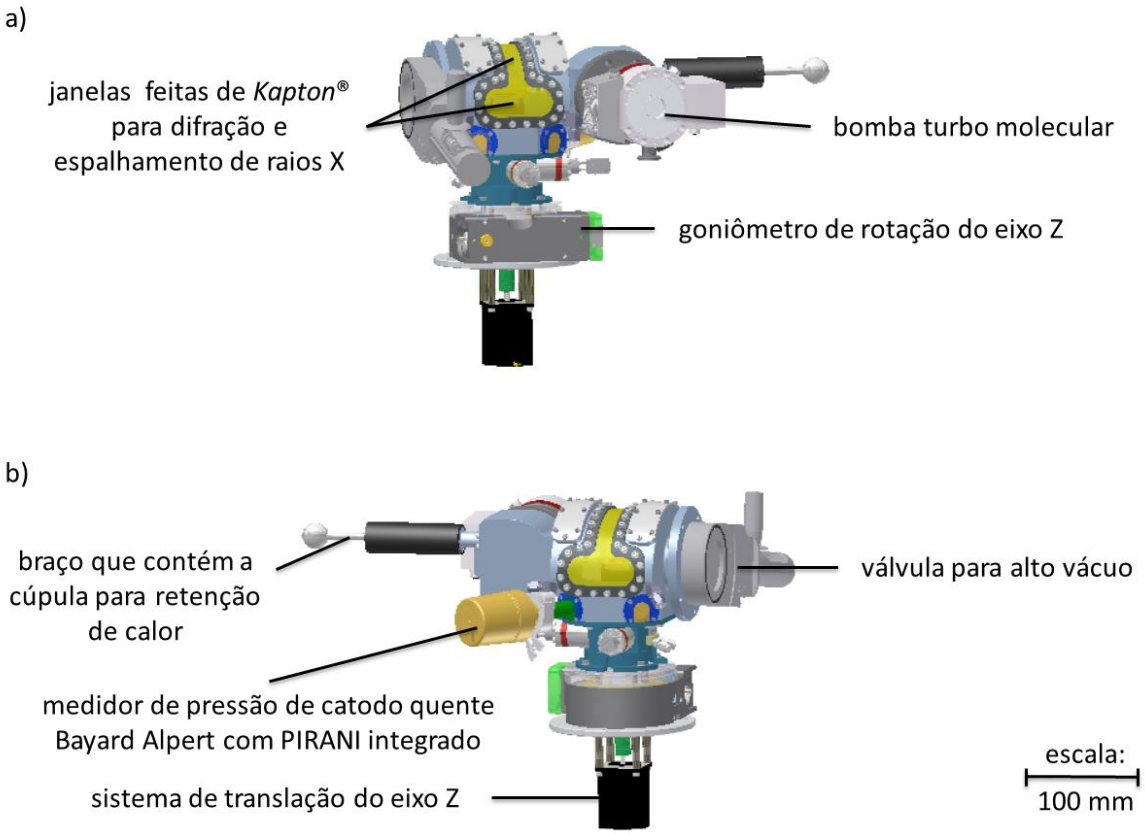

FIGURA 13 – Câmara principal. a) vista frontal; b) vista posterior.
FONTE: O autor (2013).

Para o controle da pressão do ambiente dentro da câmara principal, para medidas menores do que a pressão atmosférica, será acoplado um medidor de pressão de catodo quente *Bayard Alpert* com *PIRANI* integrado, da *Pfiffer*© sob o modelo PBR 260 (código *Pfiffer*© PTR27000), que mede a pressão entre 1 bar e 5 x 10^{-10} mbar. Há também, duas conexões de engate rápido, que facilitam o acoplamento e desacoplamento de mangueiras para a entrada ou saída de gases inertes. Essas entradas para gases serão necessárias cada vez que for feita a quebra de vácuo dentro da câmara principal, pois normalmente, a quebra de vácuo dentro de câmaras de alta temperatura é feita com algum gás inerte, porque as moléculas destes gases se acoplam as paredes da câmara e que são facilmente retiradas a medida que um novo vácuo é feito no interior da câmara, além de reduzir a oxidação dos materiais internos da câmara se comparada com a quebra de vácuo com oxigênio, por exemplo. Além disso, foram projetadas entradas e saídas para sistemas diversos caso seja necessário a conexão de algum dispositivo a câmara principal que não está contemplado neste projeto.

Para que o ambiente interno da câmara principal possa alcançar pressões da ordem de 10^{-8} mbar, vamos utilizar uma bomba para alto vácuo turbo molecular. Ela será acoplada diretamente a câmara principal minimizando o tempo para alcançar pressões baixas. Um dos motivos de utilizarmos esta bomba para alto vácuo, é que a mesma não utiliza nenhum tipo de óleo que possa contaminar o ambiente interno da câmara principal. Outro fator importante para seu uso, é que toda a câmara de alta temperatura fica livre para movimentos quaisquer, que não poderiam ser contemplados, caso a mesma fosse acoplada diretamente aos caminhos de vácuo da estação experimental do LNLS ou poderiam ser prejudicados se entre a bomba para vácuo e a câmara principal houvesse uma mangueira de conexão.

Os sistemas de rotação e translação, ao longo do eixo Z, serão fixos pela parte inferior da câmara, deixando as laterais da mesma para o acoplamento da antecâmara e da bomba para alto vácuo. Estes sistemas de movimento são necessários para a rotação da câmara para estudo de nanopartículas que possam estar orientadas e para ajuste da altura da superfície da amostra, respectivamente (Figura 13). Para evitar a dissipação de calor durante a troca de amostras ou durante o pré-aquecimento da câmara principal, e assim evitar o sobreaquecimento da superfície externa da câmara e das janelas de *Kapton*®, vamos utilizar um braço com uma cúpula para retenção de calor para o elemento de aquecimento. Ele será acoplado do lado oposto ao da antecâmara (Figura 13).

Todo o corpo da câmara principal foi projetado tendo como material base o alumínio, por que: i) a massa da câmara principal é minimizada diminuindo a massa de todo o sistema e ii) o custo da matéria prima é menor se comparado, por exemplo, com aço inox. Supondo um caso crítico, onde o corpo desta peça alcance sua temperatura de fusão, projetamos na sua superfície, canais para a passagem de água para o resfriamento da sua superfície externa. Esses canais também são necessários para minimizar o sobreaquecimento das janelas de *Kapton*® evitando o seu derretimento e consequentemente comprometendo a vedação do ambiente interno da câmara principal (Figura 14). O sistema de aquecimento será fixo pela parte inferior da câmara principal. A este sistema de aquecimento também estão acoplados o sistema de translação do eixo Z, o sistema de rotação do eixo Z bem como os passadores para os termopares, (um de monitoramento da temperatura do elemento de aquecimento e outro para monitoramento da temperatura da amostra) e

os passadores para alimentação do elemento de aquecimento (Figura 14). O elemento de aquecimento e a cúpula de retenção de calor serão detalhados nas seções 3.2 e 3.3, respectivamente.

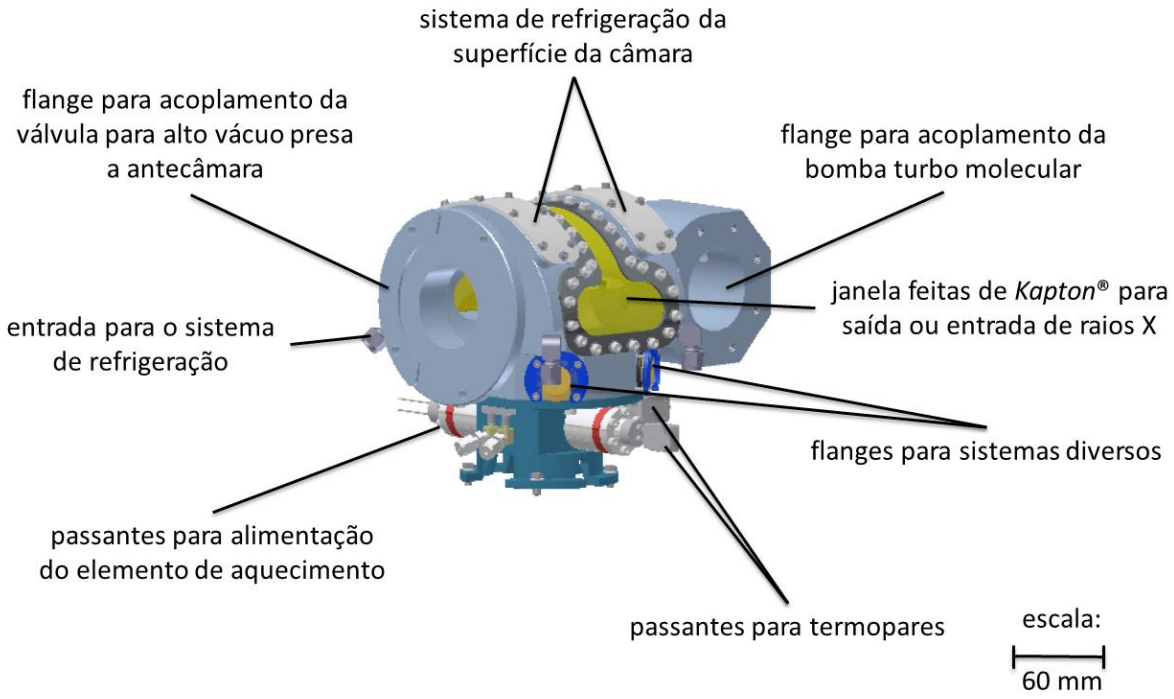
sistema de refrigeração da superfície da câmara
flange para acoplamento da válvula para alto vácuo presa a antecâmara
flange para acoplamento da bomba turbo molecular
janela feitas de *Kapton*® para saída ou entrada de raios X
entrada para o sistema de refrigeração
flanges para sistemas diversos
passantes para alimentação do elemento de aquecimento
passantes para termopares
escala:
60 mm

FIGURA 14 – Câmara principal detalhada.
FONTE: O autor (2013).

3.2 ELEMENTO PARA AQUECIMENTO DO FORNO

Escolhemos um elemento resistivo para a dissipação de calor para a amostra e o porta-amostra. Ele será fixo junto à base do sistema de movimentos em relação ao eixo Z, que será acoplado pela parte inferior da câmara principal. A superfície circular de aquecimento deste resistor possui aproximadamente uma área de aquecimento de 507 mm^2, que ficará em contado direto com a superfície onde será deposita a amostra no porta-amostra, transferindo o calor por condução minimizando o tempo para aquecimento da amostra e aumentando a eficiência do aquecimento sobre a amostra (Figura 15a).

Fixo a este resistor há um termopar, do tipo K, que informa a temperatura ao sistema de controle de aquecimento, que compara a temperatura da amostra que é informada por outro termopar, de mesmo modelo, que está em contato com a superfície onde a amostra está depositada. Este elemento de aquecimento fica envolto por um suporte que minimiza a dissipação de calor para o ambiente da câmara principal (Figura 15b). Esta peça não será projetada neste trabalho. Ela será fornecida pela *HeatWave Labs*©, modelo 101275-40, com uma pequena modificação no sistema de encaixe do porta-amostra que foi proposta no projeto, a fim de facilitar o encaixe do porta-amostra a ela e minimizar os movimentos devido as dilatações destes materiais. Este modelo de aquecedor pode chegar à temperatura máxima de 1000 °C e pode ser aplicado em câmaras para ultra alto vácuo.

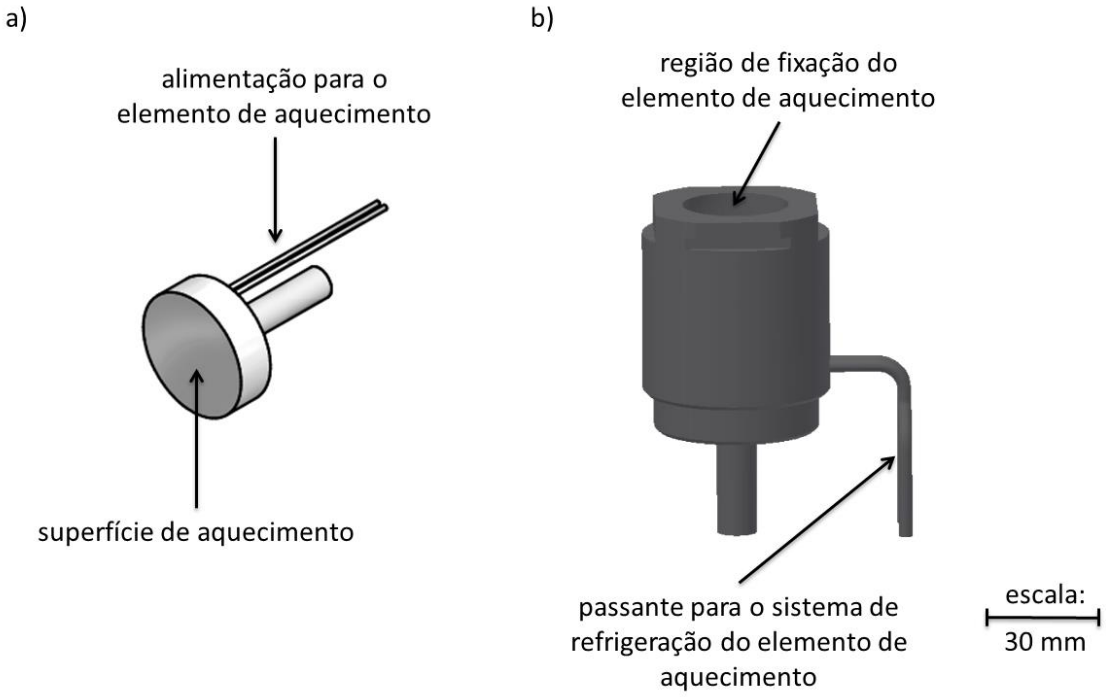

FIGURA 15 – Sistema de aquecimento. a) elemento de aquecimento e b) suporte para o elemento de aquecimento.

FONTE: O autor (2013).

3.3 BRAÇO COM CÚPULA RETENTORA DE CALOR

O braço translador, que possui a cúpula na sua ponta, é necessário para evitar a dissipação de energia térmica do elemento de aquecimento para a toda a

região interna da câmara durante a troca de amostras ou no pré-aquecimento do forno (Figura 16). Desta forma, a sua cúpula evita também o aquecimento das janelas de *Kapton*®, uma vez que esta cúpula retém a radiação infravermelha produzida pelo elemento de aquecimento, que podem ser danificadas em altas temperaturas.

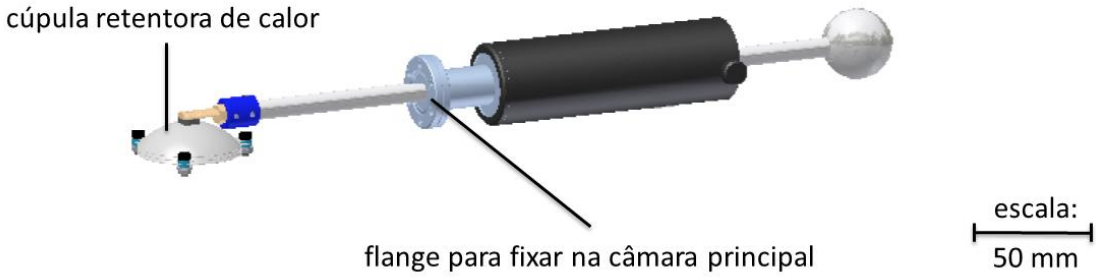

FIGURA 16 – Braço com a cúpula retentora de calor.
FONTE: O autor (2013).

Para colocar ou retirar esta cúpula que se encaixa sobre o sistema de aquecimento da amostra, usamos um braço de deslocamento linear da *VGSCIENTA*© (código do fabricante ZLDP950) que está exclusivamente acoplado a ela. Segundo o fabricante, o braço pode operar entre 1 bar até 10^{-11} mbar com temperatura de até 400 °C. A cúpula será desenvolvida em aço inox e consiste em três peças semiesféricas, isoladas termicamente e dispostas uma sobre a outra (Figura 17). A isolação entre as três peças da cúpula, minimiza o aquecimento do braço evitando que o mesmo se danifique, além de evitar a variação de temperatura perto do elemento de aquecimento e que, portanto, evita que o controlador de potência faça com que o elemento de aquecimento aumente sua temperatura levando a um aumento da temperatura da câmara principal demasiado.

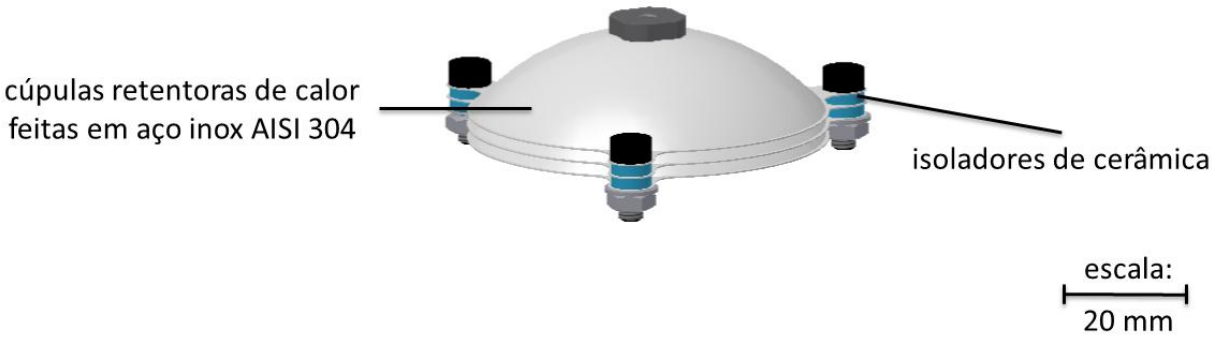

FIGURA 17 – Detalhe da disposição das cúpulas retentoras de calor.
FONTE: O autor (2013).

3.4 BOMBA PARA ALTO VÁCUO

Para que a câmara principal tenha um ambiente de alto vácuo (da ordem de 10^{-8} mbar) acoplamos a ela uma bomba turbo molecular. Decidimos acoplar uma bomba para alto vácuo diretamente à câmara principal para minimizar o tempo para alcançar pressões da ordem de 10^{-8} mbar (Figura 18). O tempo para o alcance desta pressão, poderia ser aumentado se a bomba para vácuo turbo molecular não fosse acoplada diretamente a câmara principal, além de que, essas conexões podem restringir os movimentos da câmara inicialmente propostos. Escolhamos uma bomba turbo molecular que fornecesse a menor vibração possível a câmara principal, minimizado a vibração da amostra. Caso ainda ocorra alguma vibração do sistema devida ao funcionamento da bomba, podemos acoplar entre a câmara principal e a sua flange uma bucha amortecedora que minimiza a vibração do sistema provocada pela funcionamento da bomba turbo molecular. Outro fator importante, para termos uma bomba para vácuo independente da estação experimental, está no fato da mesma não utilizar nenhum lubrificante líquido que possa a vir contaminar o ambiente interno da câmara principal, como acontece com as bombas mecânicas à óleo conectadas estação experimental, por exemplo.

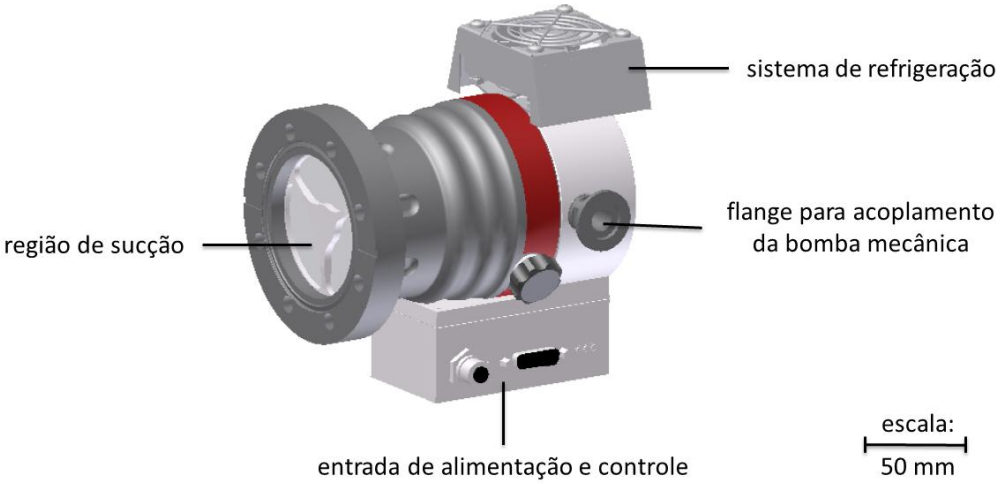

FIGURA 18 – Bomba turbo-molecular.
FONTE: O autor (2013).

Esta bomba para vácuo turbo molecular é confeccionada pela *Pfiffer*©. O modelo, *HiPice 80*, que é utilizado neste projeto, possui como uma das suas

características principais a velocidade de sucção do ar, que pode chegar a 66 l/h sendo o suficiente para atingir o alto vácuo em poucos minutos de acordo com o volume da câmara principal (aproximadamente 15 l). Como todo o conjunto da câmara de alta temperatura será movimentado em várias direções diferentes, o modelo da bomba escolhida no projeto pode operar em qualquer posição de fixação, sem prejudicar o seu funcionamento. Segundo seu fabricante, este modelo pode atingir a pressão final em valores menores que 5×10^{-10} mbar, que é mais que o suficiente que foi estabelecido inicialmente neste projeto (pressões da ordem de 10^{-8} mbar).

No flange para a saída de gases da bomba turbo molecular, será acoplada uma bomba mecânica, a qual é necessária para a sucção do gás que é liberado pela bomba turbo molecular. A bomba mecânica utilizada para esta câmara será uma do tipo seca do LNLS, ou seja, que não possui nenhum líquido lubrificante no seu interior.

3.5 ANTECÂMARA

Para que a troca de amostras ou inserção de novas amostras fosse feita sem que desligássemos o forno, ou seja, sem alterar seu ambiente interno, projetamos uma antecâmara. Essa peça também evita a quebra de vácuo da câmara principal diminuindo a oxidação das peças que estarão sob alta temperatura além de diminuir o tempo entre a troca de amostras, caso tivéssemos que esfriar o forno para a troca da mesma. Sendo assim, é neste compartimento que será colocado o porta-amostra com a amostra. Esta peça está projetada para que fosse possível criar um ambiente atmosférico o mais próximo possível da câmara principal, para que a amostra se aproxime das condições do ambiente interno da câmara principal, seja este ambiente em vácuo ou uma atmosfera com gás inerte. Este compartimento possui uma geometria quase cilíndrica com uma tampa circular com raio em torno de 0,060 m, que facilita a troca de amostras. Para facilitar o fechamento e a abertura deste compartimento, a tampa dispõe de uma tranca de engate rápido (Figura 19).

Para levar a amostra até a câmara principal, a antecâmara possui um braço trocador de amostras a ela acoplado, que será descrito na seção 3.6. Ele está fixo em uma das suas extremidades e na sua ponta há um engate para fixar o porta-amostra com a amostra. Para isolar a antecâmara da câmara principal foi fixa uma válvula gaveta para alto vácuo (ver Figura 23, na pág. 48) entre elas, permitindo que a troca de amostras seja feita com a câmara principal ainda em alta temperatura, ou seja, sem desligar o forno e a bomba para vácuo turbo molecular, evitando também a dissipação de calor para o interior da antecâmara.

Neste compartimento, além do braço trocador de amostras e da válvula gaveta para troca de amostras, há duas conexões de engate rápido, para entrada ou saída de gases ou para acoplar uma bomba mecânica para o pré-vácuo deste compartimento, que permite obter condições atmosféricas próximas ao da câmara principal minimizando algum problema que possa ocorrer com a bomba para vácuo turbo molecular quando a mesma estiver em operação.

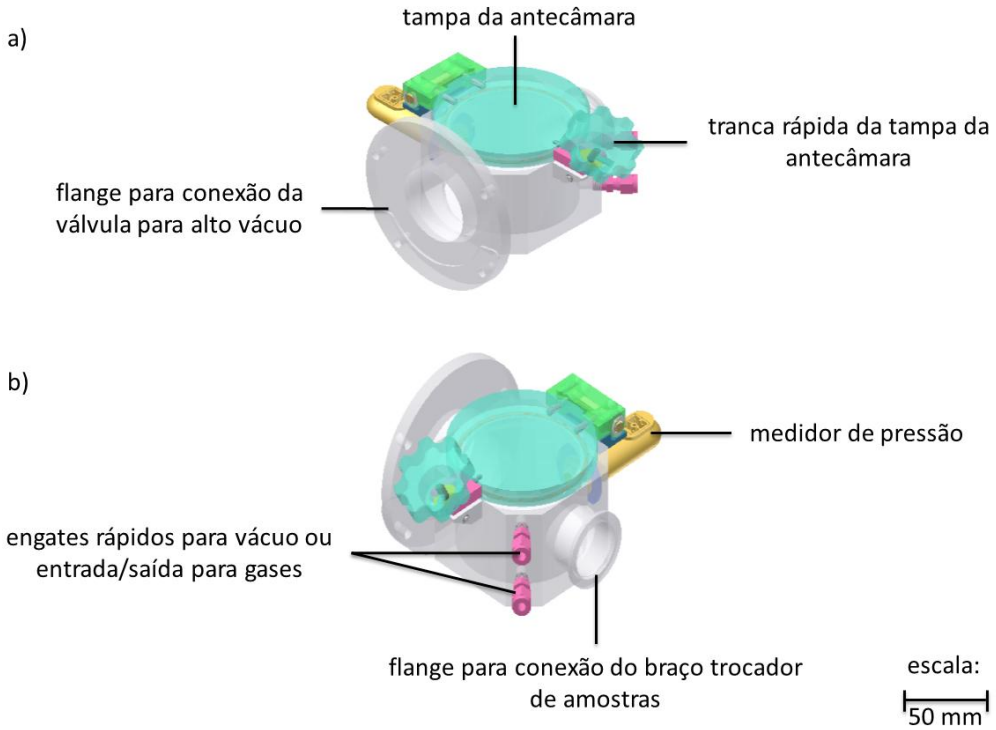
a)
tampa da antecâmara
tranca rápida da tampa da antecâmara
flange para conexão da válvula para alto vácuo
b)
medidor de pressão
engates rápidos para vácuo ou entrada/saída para gases
flange para conexão do braço trocador de amostras
escala:
50 mm

FIGURA 19 – Antecâmara: a) vista superior frontal e b) vista superior posterior.
FONTE: O autor (2013).

Para medir a pressão dentro da antecâmara foi acoplado um medidor de pressão *PIRANI GAUGE TPR 280* da *Pfiffer*© (código *Pfiffer*© PTR26950), cuja faixa de medida está entre 1bar até 5 x 10^{-4} mbar, que mede instantaneamente a pressão

no interior da antecâmara antes da abertura da válvula para alto vácuo. Escolhemos um medidor de pressão para baixo vácuo porque antecâmara não necessita necessariamente de alto vácuo quando estiver isolada da câmara principal. Como este compartimento não ficará exposto a altas temperaturas, ela está projetada tendo como material base o alumínio, o que diminui a massa e o custo de fabricação desta peça.

3.6 BRAÇO TROCADOR DE AMOSTRAS

Para trocar a amostra sem desligar ou abrir o forno utilizamos o braço trocador de amostras. Sua principal função será conduzir a amostra entre a antecâmara e a câmara principal. Esse braço é necessário para a troca de amostras, porque as amostras ficarão em vácuo ou sob atmosferas inertes, depois de colocadas na antecâmara. Essa condição inicial é necessária para que o ambiente dentro da câmara principal não se altere bruscamente havendo uma mudança da temperatura ocasionada pelo elemento de aquecimento ou danificando a bomba para vácuo turbo molecular (Figura 20). Em sua ponta será fixo um pino de engate rápido que prende o porta-amostra a esta peça (Figura 21a e 21b). Para que o mesmo solte o porta-amostra, devemos girar a haste do braço em noventa graus (Figura 21c) e puxamos a haste do braço (Figura 21d). O procedimento mais detalhado para a troca de amostras é descrito na seção 3.9 deste capítulo.

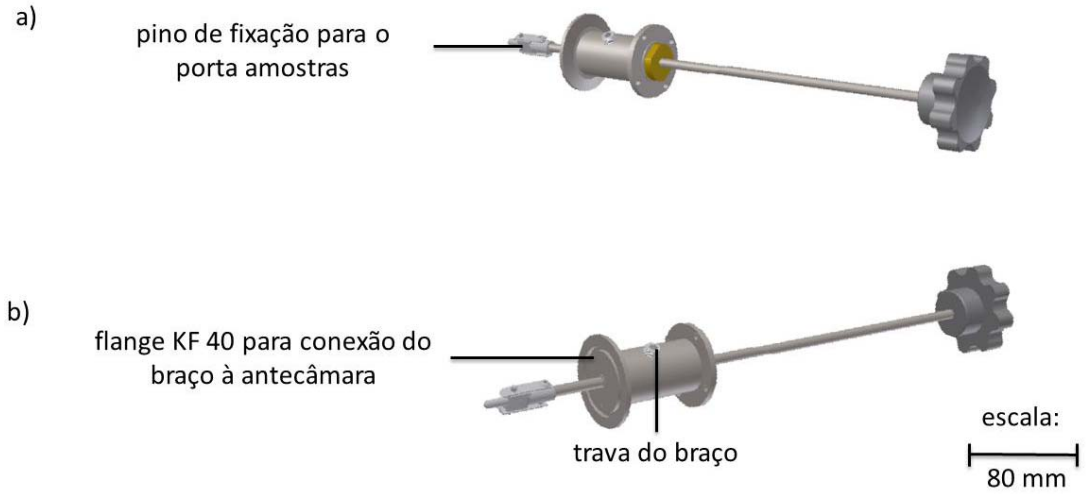

FIGURA 20 – Braço trocador de amostras. a) vista superior e b) vista inferior.
FONTE: O autor (2013).

Esta peça não será desenvolvida neste projeto. Ela será fornecida pela *MDC Engineered Process Solutions©*. O modelo utilizado (modelo K-CRPP-1 sob código da MDC 672009) pode ser aplicado para sistemas de ultra alto vácuo com pressão até 1 x 10^{-11} mbar além de realizar os seguintes movimentos: i) translação, com curso de aproximadamente 0,203 m, que é um curso suficiente para levar a amostra da antecâmara até o centro da câmara principal, que possui uma distância de 0,201 m, e ii) rotação em relação ao eixo em 360°. O torque que pode exercer na sua haste é de aproximadamente 11 Nm.

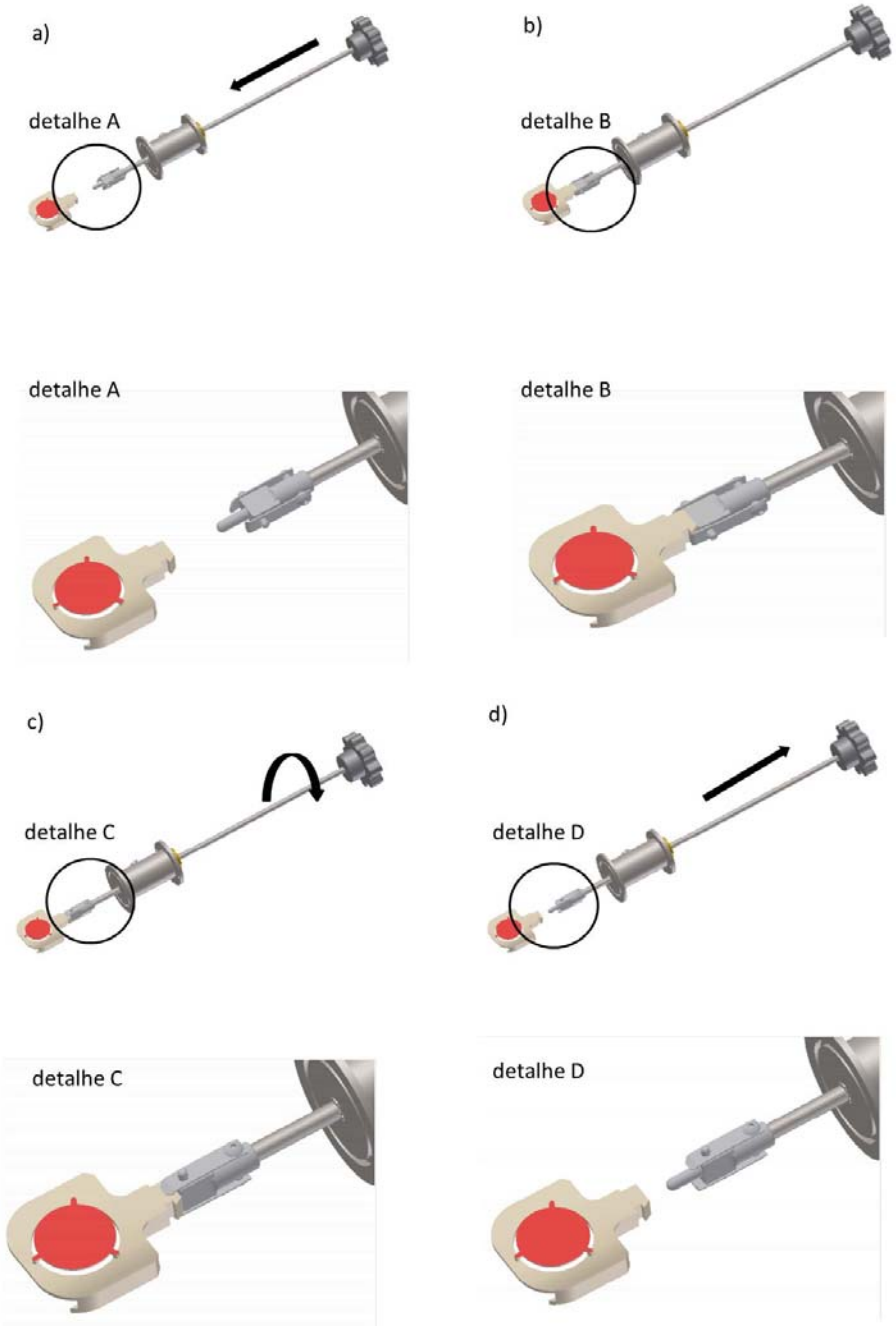

FIGURA 21 – Procedimento para fixar/soltar o porta-amostra ao braço trocador de amostras.
FONTE: O autor (2013).

Além disso, na região externa deste braço há um parafuso que trava o braço na posição que o usuário necessitar caso seja necessário como, por exemplo, quando a válvula para alto vácuo for aberta para a troca de amostras e que por causa da diferença de pressão, entre as regiões interna e externa da câmara, o braço começar a se movimentar em direção à câmara principal. Ele também pode suportar massas de até 4,54 Kg que é mais que o suficiente uma vez que o porta-amostra junto com a amostra irão possuir uma massa de no máximo 0,5 kg. Esta peça será presa em um dos flanges da antecâmara (ver Figura 19).

3.7 PORTA-AMOSTRA

A amostra será colocada dentro da câmara principal através do porta-amostra. A superfície do porta-amostra na qual serão depositadas as amostras ficarão em contado direto com o elemento de aquecimento da câmara principal (Figura 22). A matéria prima usada para a confecção do porta-amostra é o aço inox AISI 304, pois este possui, além do custo reduzido quando comparado a outros materiais, com desempenho semelhante ou maior, como o tungstênio, por exemplo, importantes características para a estabilidade mecânica e o desempenho de aquecimento da amostra, que são: i) ponto de fusão, aproximadamente 1400 °C, ii) baixo coeficiente de dilatação térmica, aproximadamente $1{,}8 \times 10^{-5}$ $°C^{-1}$, iii) taxa de condução térmica, aproximadamente 25 W/mC e iv) baixa taxa de emissividade aproximadamente 0,4.

O formato do porta-amostra está projetado para minimizar o tempo de seu aquecimento e a perda por dissipação de energia térmica por irradiação infravermelha. Seu formato também foi pensado para que ele possua estabilidade na posição durante o aquecimento e a troca de amostras. Além disso, para reduzir a dissipação de calor por condução, entre a superfície que contém a amostra e a base do porta-amostra, há três suportes que são presos a base deste porta-amostra e suspendem a superfície com a amostra. Estimativas feitas sob estas dimensões e a massa final do porta-amostra, mostram que o tempo de aquecimento até a temperatura máxima (estimada em 1000 °C) é da ordem 10 minutos, porém como a amostra estará sobre a superfície que fica em contato direto com o elemento de

aquecimento, além de que esta superfície está com perda de calor por condução reduzida através de seus suportes descritos acima, o tempo para a estabilidade ou aquecimento total da amostra é menor que o tempo de aquecimento de toda esta peça. Este tempo para o aquecimento da amostra é importante para estudos de caracterização *in situ* do comportamento de crescimento de nanopartículas através da técnica de GISAXS em processos isotérmicos.

Estimativas feitas, de acordo com as dimensões do porta-amostra, mostram que os movimentos oriundos das dilatações térmicas, principalmente na sua direção vertical em relação ao ponto central da câmara que fica sobre a superfície do porta amostras, serão da ordem de 10 micrometros na temperatura máxima, os movimentos nos demais eixos não interferem, significativamente, nas medidas de GISAXS ou DRX.

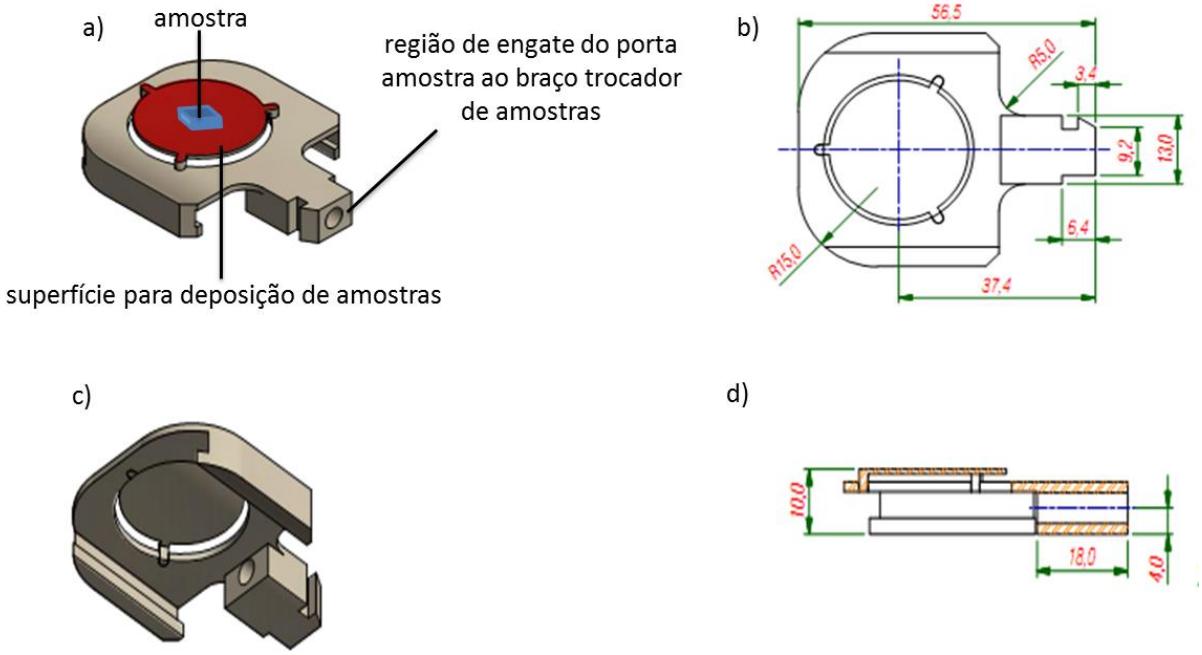

FIGURA 22 – Porta-amostra: a) vista superior, b) vista superior com as medidas do porta-amostra, c) vista inferior e d) vista lateral. Os valores das dimensões do porta-amostra estão em milímetros.

FONTE: O autor (2013).

Outro ponto importante, é que o sistema que fixa o porta-amostra ao braço trocador de amostras foi projetado para facilitar o engate e desengate entre estes. Os procedimentos para a troca de amostras será apresentado na seção 3.9.

3.8 VÁLVULA GAVETA PARA ALTO VÁCUO

Para que possamos realizar a troca de amostras ou a inserção de novas amostras sem que o ambiente interno da câmara principal fique em contato com o ambiente externo necessitamos de uma válvula entre a antecâmara e a câmara principal. Essa válvula deve isolar o ambiente interno da câmara principal, mas podendo ser aberta a qualquer momento. Sendo assim, decidimos colocar uma válvula gaveta da *VAT Leader in Vacuum Valves©* (código *VAT* 08136-FA03) porque, além de contemplar as condições acima citadas, ela possui as seguintes características: i) pode ser acoplada como isolador de ambientes, com variações de pressão de 1,6 bar a 10^{-9} mbar (que compreende o intervalo de pressão que a câmara principal irá sofrer proposta neste projeto) e ii) pode operar em sistemas com temperaturas de até 250 °C. Para fechá-la ou abri-la, dispomos na sua superfície de um acionador manual que facilita a abertura ou fechamento desta válvula (Figura 23). Ela também possui a abertura livre em torno de 65 mm que é suficiente para a passagem do porta-amostra.

FIGURA 23 – Válvula gaveta para alto vácuo.
FONTE: O autor (2013).

Quando esta válvula estiver fechada, podemos abrir a antecâmara e realizar a troca de amostras sem a necessidade de desligar o forno ou modificar o ambiente

dentro da câmara principal (ver Figura 14). Todo o isolamento entre esta peça, a câmara principal e a antecâmara, serão feitos com anéis *o'ring*.

3.9 INSERINDO E TROCANDO AS AMOSTRAS

Antes de colocar a amostra pela primeira vez dentro da câmara principal, temos que verificar se a válvula gaveta para alto vácuo, que está entre a câmara principal e antecâmara, está fechada. Temos que verificar também, se a cúpula retentora de calor está sobre a superfície do elemento de aquecimento – essa verificação é necessária em situações que o elemento de aquecimento esteja ligado, dissipando calor. Se a válvula estiver fechada e se a cúpula estiver sobre a superfície do elemento de aquecimento, podemos abrir a porta da antecâmara. Depois que a amostra está depositada sobre o porta-amostra, o encaixamos ao conector na ponta do braço trocador de amostras e fechamos a tampa da antecâmara. Coloque o ambiente interno da antecâmara nas mesmas condições da câmara principal. Na sequência, devemos abrir a válvula gaveta para alto vácuo. Depois de retirado o braço com a cúpula retentora de calor para a liberação da superfície do elemento de aquecimento, translade o braço com o porta-amostra, entre a antecâmara até a câmara principal. Verifique se o porta-amostra fixou sobre o suporte com o elemento de aquecimento. Após fixo o porta-amostra, gire o braço trocador de amostras em 90° e retire-o da câmara principal. Feche a válvula gaveta para alto vácuo para isolar o ambiente interno da câmara principal.

Já para a troca de amostras primeiramente devemos verificar se a antecâmara está fechada. Se ela estiver fechada, abra a válvula gaveta para alto vácuo. Translade o braço trocador de amostras até a câmara principal e gire-o em -90° para que ele se prenda ao porta-amostra. Puxe o porta-amostra até a antecâmara e feche a válvula gaveta para alto vácuo. Empurre o braço com a cúpula retentora de calor de modo que a cúpula fique sobre a superfície do elemento de aquecimento. Faça a quebra de vácuo, na antecâmara se necessário, e posteriormente siga os procedimentos como se fosse colocar uma amostra nova.

3.10 SISTEMAS DE MOVIMENTO E DE MEDIDAS DA TEMPERATURA E PRESSÃO PARA CÂMARA DE GISAXS

3.10.1 Movimentos de rotações da câmara de GISAXS

A câmara está projeta para movimentos do eixo azimutal com variações angulares até ±17° com precisão de 0,01° para estudos de amostras que possuam estruturas orientadas no plano de incidência. Acima do ângulo supracitado não há mais como incidir e coletar, o espalhamento a baixo ângulo, dos feixes de raios X por causa da disposição das peças da câmara e das dimensões das janelas de entrada e saídas dos raios X.

Este movimento de rotação da câmara em relação ao eixo Z será feito através de um goniômetro da *HUBER Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG*©, que estará fixo na região inferior da câmara principal (Figura 24). A rotação da câmara de GISAXS pode ser feita tanto no sentido horário como no sentido anti-horário. Preso a base deste goniômetro está o suporte que prenderá toda a câmara nos goniômetros da estação experimental na qual ela poderá ser usada.

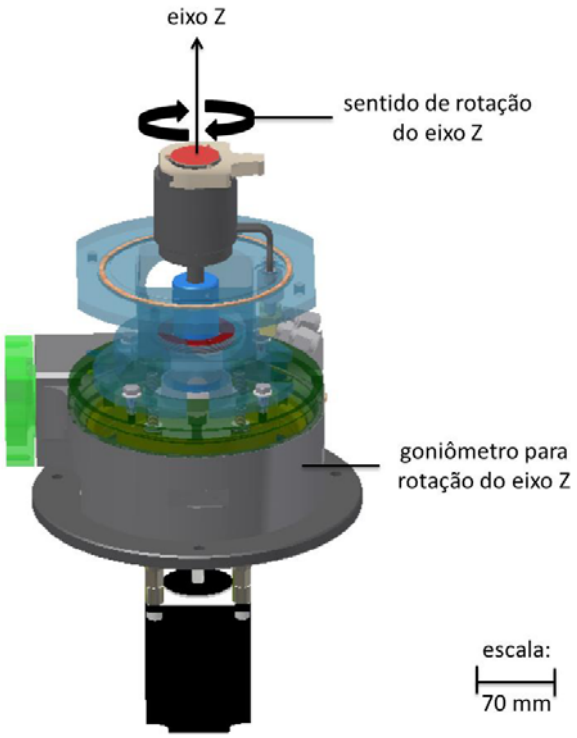

FIGURA 24 – Sistema de movimento de rotação do eixo Z.
FONTE: O autor (2013).

Os movimentos dos ângulos meridional e sagital serão feitos pelos goniômetros da estação experimental na qual a câmara será usada (XRD2 do LNLS). O motivo desta escolha torna a câmara mais versátil, onde a mesma pode ser aplicada para outros estudos além das técnicas de GISAXS ou XRD por incidência rasante em diversas estações experimentais do LNLS além de diminuir o custo para a construção da câmara.

O ajuste do ângulo meridional, ângulo formado entre o feixe incidente e o plano horizontal da superfície da amostra, é importante para o ajuste do ângulo de incidência dos raios X sobre a amostra. Já o ângulo sagital, ângulo formado entre a reta perpendicular ao plano do feixe incidente de raios X e a superfície da amostra, é importante para o ajuste de superfície de amostras ligeiramente inclinadas (Figura 25).

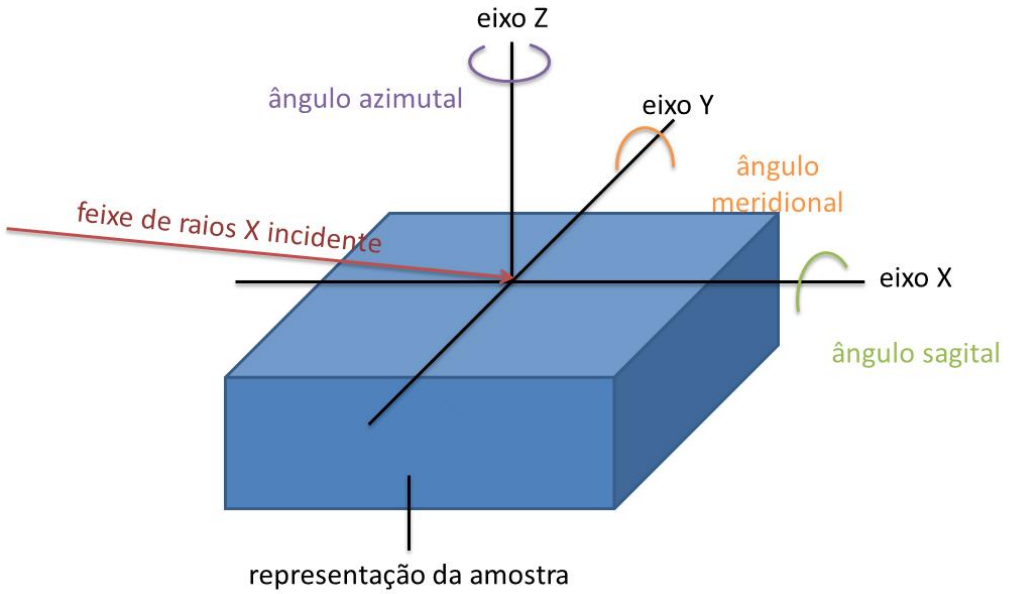

FIGURA 25 – Representação da superfície da amostra com os seus eixos cartesianos e os possíveis ângulos de rotação da câmara de GISAXS.

FONTE: O autor (2013).

3.10.2 Movimentos de translações da câmara de GISAXS

Para o ajuste da altura da amostra em relação ao feixe de raios X, dispomos de uma haste central que possui um fuso que é acionado por um motor elétrico; todo este sistema será desenvolvido pelo LNLS (Figura 26). A precisão do ajuste da

altura da amostra é da ordem de 3 µm. Todo esse sistema será fixo ao goniômetro de rotação do eixo Z (eixo vertical) descrito na subseção 3.10.1.

Esta translação é importante para o alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios X incidentes. Outra função deste movimento é a correção da altura da superfície da amostra durante o seu tratamento térmico, pois todas as peças, que estão próximas à região de alta temperatura do forno, irão se dilatar e principalmente na direção do eixo Z, que podem causar variações na altura da amostra e, consequentemente, o desalinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios X incidente. Esta correção da altura da amostra será feita via controle computacional, que irá variar a altura da amostra em função da temperatura de acordo com a reprodutibilidade de seu posicionamento que será caracterizado quando a câmara estiver montada e pronta para os testes iniciais.

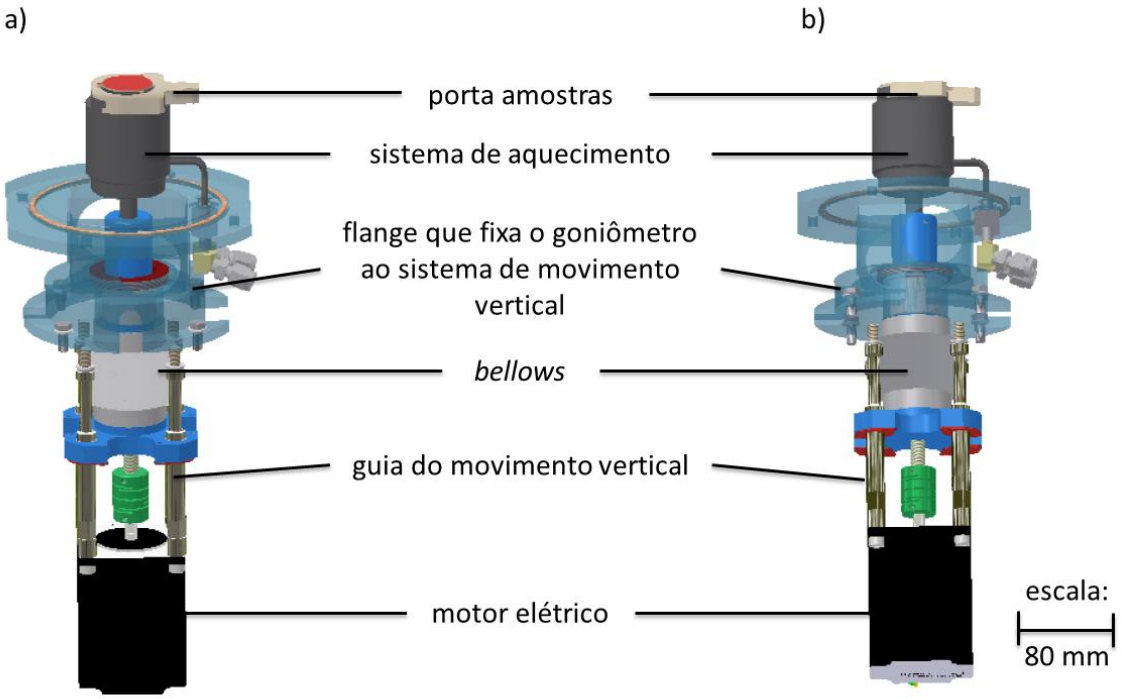

FIGURA 26 – Sistema de movimento de translação do eixo Z: a) vista superior e b) vista inferior.
FONTE: O autor (2013).

Outro movimento importante para o alinhamento do feixe de raios X em relação ao ponto de incidência na superfície da amostra é a translação do eixo Y. Este movimento será feito por sistemas de translação que estão disponíveis nas estações experimentais do LNLS, o motivo deste movimento não estar contemplado no projeto inicial da câmara é por causa do custo para obtermos este translador. No

caso da XRD2 este sistema de translação está acoplado na base dos goniômetros desta estação experimental.

3.10.3 Controle de temperatura

O controle da temperatura será feito através de dois termopares tipo K, que estão em dois locais diferentes da câmara principal. A escolha deste tipo de termopar está no fato do material do qual ele é fabricado suportar temperaturas superiores a 1000 °C. Um deles estará fixo no porta-amostra e ficará mais próximo possível, sem que afete a entrada e saída de raios X, da região onde foi depositada a amostra, para medida da sua temperatura. O outro termopar está fixo ao elemento de aquecimento, que mede a temperatura deste e a compara com a temperatura da região que contém a amostra, e se necessário aumenta ou diminui a potência deste elemento de aquecimento, através de um controlador de temperatura que estará externo a câmara. A conexão destes termopares é feita por dois passadores para o mesmo (Figura 27). O controlador de temperatura mede as temperaturas com precisão de 0,1 °C e será fornecido pela estação experimental na qual a câmara será montada.

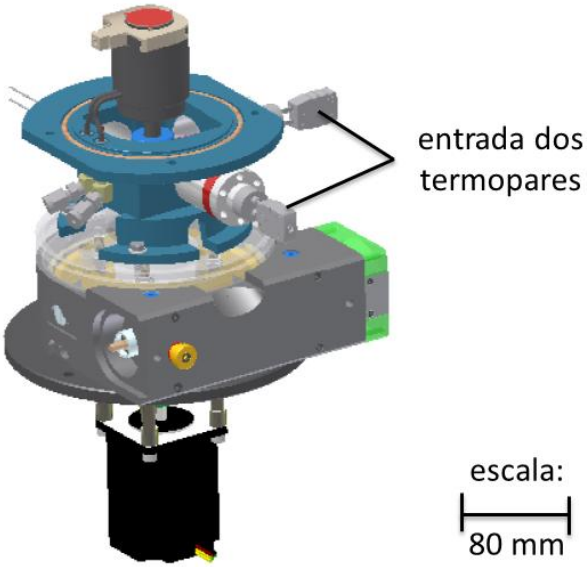

FIGURA 27 – Local de fixação dos termopares.
FONTE: O autor (2013).

3.10.4 Medidores de pressão

As pressões no interior da câmara principal e da antecâmara serão medidas de forma independente, pois a câmara principal e a antecâmara ficarão isoladas uma da outra através da válvula gaveta para alto vácuo.

O medidor de pressão que está fixo na câmara principal, é do tipo pressão de catodo quente *Bayard Alpert com PIRANI integrado*, da *Pfiffer*© sob o modelo PBR 260 (código *Pfiffer*© PTR27000), mede pressões desde a 1 bar até 5 x 10^{-10} mbar com precisão de no mínimo 10^{-2} mbar, estará em comunicação com uma unidade de medida e controle de pressão modelo TPG 262 (código do fabricante PTG28280) da *Pfiffer*©. Desta forma, podemos acompanhar a medida da pressão dentro da câmara principal desde a pressão ambiente até pressões da ordem de 10^{-8} mbar (Figura 28).

O outro medidor de pressão, do tipo *PIRANI GAUGE TPR 280 da Pfiffer*© (código *Pfiffer*© PTR26950), está acoplado à antecâmara. Escolhemos um medidor com um intervalo de medida menor, porque quando a antecâmara estiver em alto vácuo, a válvula que está acoplada entre a antecâmara e a câmara principal deverá necessariamente estar aberta, desta forma a medida de pressão pode ser obtida através do medidor acoplado a câmara principal, e mesmo que esteja fechada, não temos a necessidade de quantificar a pressão neste compartimento durante a realização do experimento. Este medidor mede a pressão desde 1 bar até 10^{-4} mbar com precisão de 10^{-2} mbar (Figura 28).

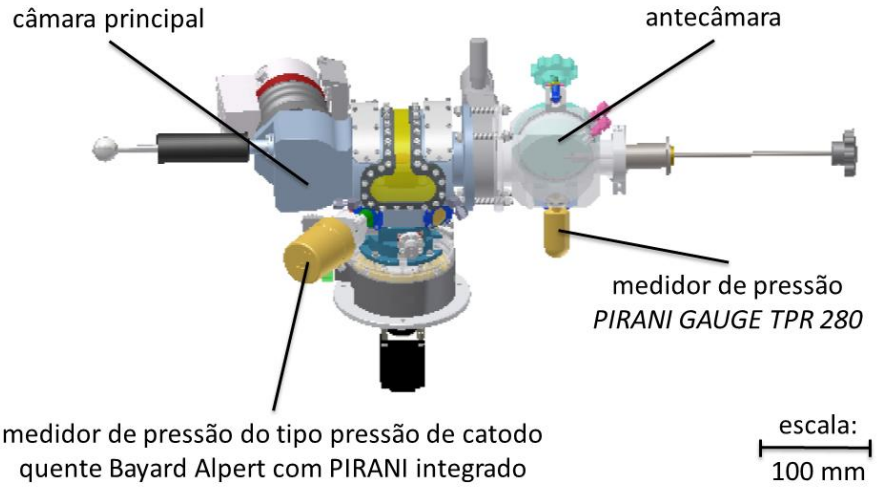

FIGURA 28 – Localização dos medidores de pressão da câmara principal e da antecâmara.
FONTE: O autor (2013).

3.11 CÂMARA INSTALADA NA ESTAÇÃO EXPERIMENTAL XPD DO LNLS

Na Figura 29 está uma fotografia da câmara projetada para estudos por GISAXS a alta temperatura instalada na estação experimental XPD do LNLS. Esta estação possui os goniômetros e transladores similares aos da estação experimental XRD2, usualmente utilizada para estudos por GISAXS no LNLS.

Durante a instalação das diferentes partes da câmara foram verificados os procedimentos para a troca de amostras, bem como o alinhamento da câmara com relação ao feixe de raios X incidente. A instalação da câmara nesta estação experimental teve ainda como finalidade verificar se o posicionamento das peças que a compõem pode interferir no curso do seu movimento ou no movimento das partes móveis do difratômetro. Testes adicionais para verificação da estabilidade da câmara durante o tratamento térmico das amostras serão feitos numa etapa posterior e estão descritos no capítulo 6 (Trabalhos Futuros).

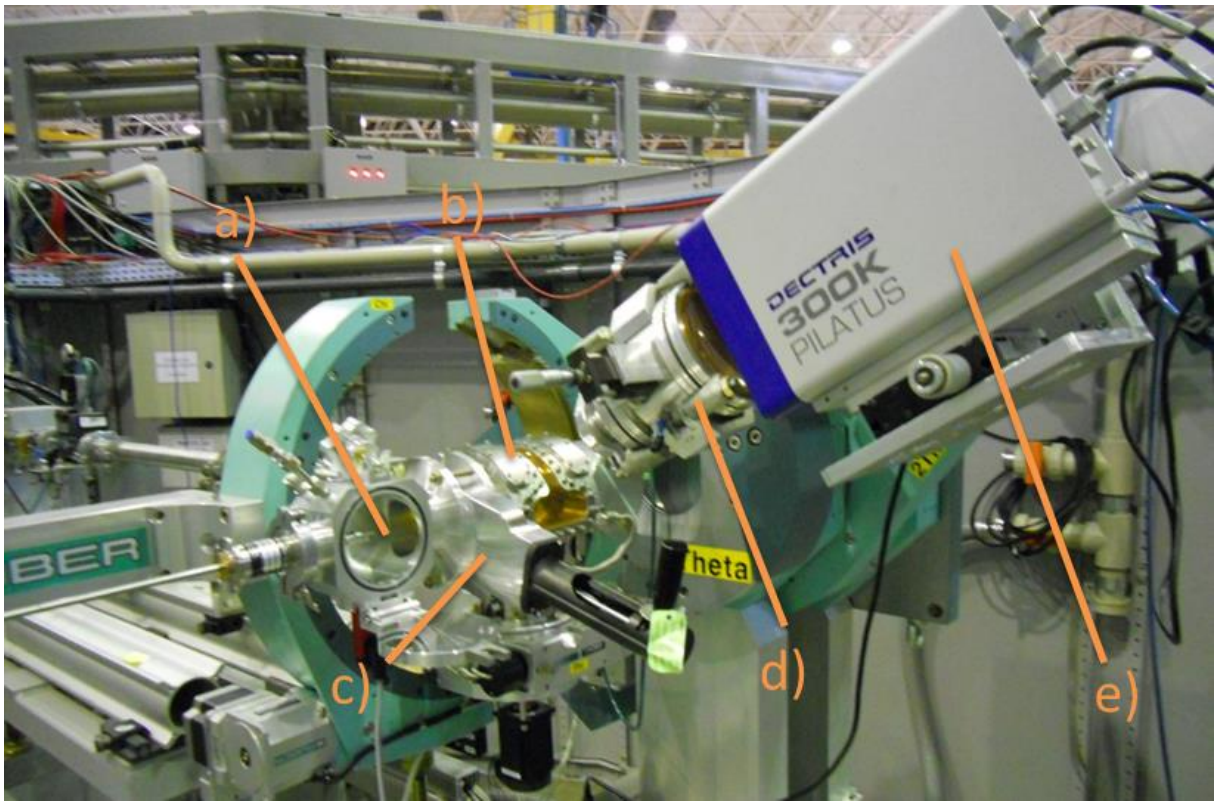

FIGURA 29 – Montagem da câmara para GISAXS na estação experimental XPD do LNLS. a) antecâmara, b) câmara principal, c) válvula gaveta para alto vácuo, d) tubo com o *beam stopper* e e) detector bidimensional. Durante os experimentos de GISAXS o braço 2θ do difratômetro fica na posição horizontal.

FONTE: O autor (2013).

4 ESTUDO POR GISAXS DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOCRISTAIS DE Co E $CoSi_2$ EM UM FILME FINO DE SiO_2 DOPADOS COM Co DURANTE TRATAMENTO TÉRMICO

Neste capítulo descreveremos o estudo utilizando a técnica de GISAXS *in situ*, durante tratamento térmico a 700 °C, para caracterizar a formação e o crescimento de nanopartículas em um filme fino de óxido de silício dopado com cobalto e depositado sobre um monocristal de silício com superfície na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Estudos anteriores, utilizando as técnicas de GISAXS (temperatura ambiente) e de TEM, após um tratamento térmico a 750 ^{o}C, mostraram que além da formação de nanocristais, de Co esféricos, no interior do filme fino de SiO_2 dopado com Co, o tratamento térmico foi responsável pela difusão de Co no interior do silício, levando a formação, em certas posições, de nanoplacas hexagonais de $CoSi_2$ cujas superfícies maiores são sempre paralelas a um dos quatro planos cristalográficos da família $\{1\ 1\ 1\}$ do Si (KELLERMANN *et al.*, 2012). Este estudo mostrou que os nanocristais de $CoSi_2$ possuem tamanho aproximadamente uniforme, com espessura de cerca de 3 nm e lado do hexágono com comprimento de cerca de 20 nm. O interesse neste material compósito se deve ao fato de que os nanocristais de $CoSi_2$ apresentam baixa resistividade elétrica, tendo potencial aplicação em dispositivos envolvendo a integração com o Si. Por outro lado, para que este material possa ser aplicado em nanotecnologia, é necessária uma melhor compreensão dos mecanismos que, eventualmente, permitam controlar o tamanho e número destes objetos por unidade de área da superfície. Como veremos, a técnica de GISAXS durante o tratamento térmico nos permitiu determinar a dependência: do tamanho médio, da densidade numérica e a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas em função do tempo de tratamento isotérmico a 700 °C. A partir destes resultados foi possível ainda inferir sobre os mecanismos envolvidos no processo de formação das nanopartículas.

Para o presente estudo foi utilizada uma câmara de alta temperatura inicialmente foi projetada para estudos por SAXS na geometria de transmissão (KELLERMANN *et al.*, 2003). Como foi mencionado anteriormente (Capítulo 2), na geometria por transmissão, o feixe de raios X incidente atravessa a amostra e ao interagir com as nanoestruturas parte da radiação incidente se transmite pela

amostra e parte é espalhada. Nesse caso, a amostra deveria ser suficientemente fina para que a intensidade dos raios X espalhados pelas nanoestruturas presentes na amostra não seja totalmente absorvida. Como não usamos esta câmara para medidas de SAXS, projetamos um novo porta-amostra para estudos por GISAXS. Com este novo porta-amostra conseguíamos orientar a amostra, de modo que o feixe de raios X incidisse em ângulo rasante sobre a superfície a ser estudada (tipicamente alguns poucos décimos de graus). Além disso, o novo porta-amostra (ver Figura 32, pág. 61) foi projetado para minimizar seus movimentos durante o aquecimento como será descrito na subseção 4.2.1. As demais partes da câmara de SAXS foram mantidas inalteradas.

Além de fornecer dados importantes sobre a compreensão dos mecanismos envolvidos na formação e crescimento das nanopartículas hexagonais de siliceto de cobalto no interior do silício monocristalino, os estudos com esta câmara nos permitiram adquirir experiência, que foi utilizada no projeto da nova câmara, dedicada a estudos por GISAXS em altas temperaturas, descrita no Capítulo 3. Por exemplo, neste estudo foram observados pequenos movimentos no ângulo e altura da superfície da amostra durante o aquecimento da amostra. Como consequência, após a amostra ter entrado em equilíbrio térmico, foi necessário um realinhamento da mesma, levando a impossibilidade de medir a intensidade de GISAXS nos instantes iniciais de tratamento térmico.

4.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Inicialmente um substrato de silício com sua superfície orientada perpendicularmente a direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ teve sua superfície limpa com etanol e seca com fluxo de N_2. Sobre esta superfície, depositou-se uma solução que contém nitrato de cobalto (II) e tetraetilortosicato (TEOS) dissolvidos em isopropanol. Após o solvente evaporar da superfície, toda a amostra foi mantida a 100 °C durante 10 minutos para secagem final. Em seguida a amostra foi calcinada em ar a 500 °C durante 15 minutos para a remoção da parte orgânica.

Posteriormente ela foi submetida a um fluxo de 50 cm^3/min de hidrogênio a 500 °C durante uma hora. O fluxo de H_2 teve como finalidade reduzir o óxido de

cobalto em cobalto metálico, dentro do filme fino de óxido de silício. No final, obtivemos, sobre a superfície do cristal de silício, um filme fino de óxido de silício, com espessura em torno de 100 nm, contendo aglomerados de átomos de cobalto metálico, homogeneamente dissolvidos, no seu interior (Figura 30). Todas as amostras foram confeccionadas pelo Dr. Lisandro Monteiro da Universidade Nacional de La Plata, Argentina.

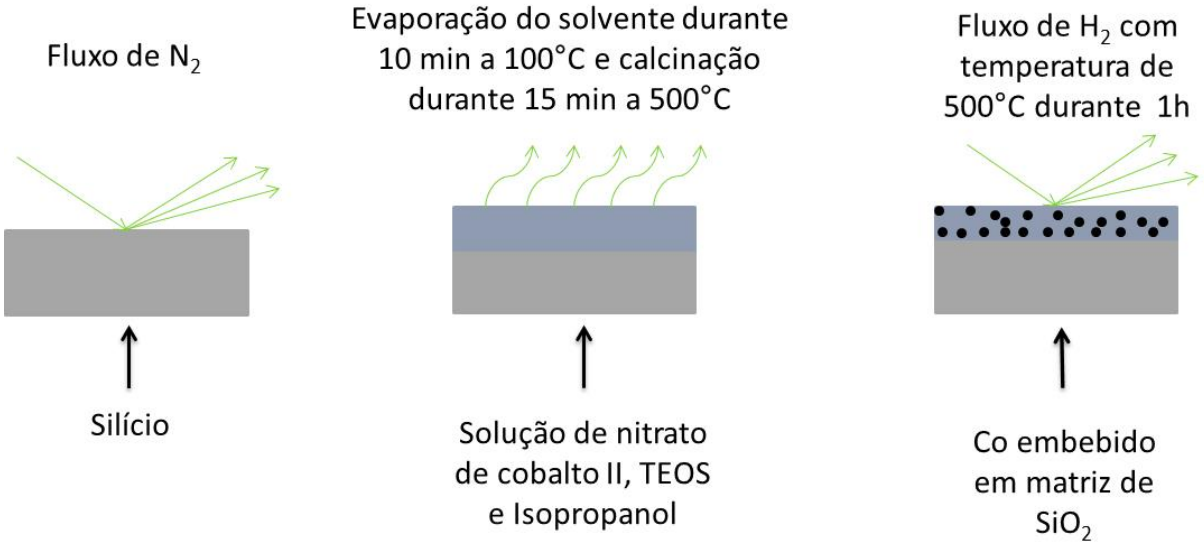
Fluxo de N_2
Evaporação do solvente durante 10 min a 100°C e calcinação durante 15 min a 500°C
Fluxo de H_2 com temperatura de 500°C durante 1h
Silício
Solução de nitrato de cobalto II, TEOS e Isopropanol
Co embebido em matriz de SiO_2

FIGURA 30 – Diagrama representado às várias etapas de preparação das amostras.
FONTE: O autor (2013).

4.2 ARRANJO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE GISAXS

A Figura 31 mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de GISAXS que serão aqui descritas. A energia dos fótons de raios X incidente foi ajustada em 7696 eV – que corresponde ao comprimento de onda 1,612 Å. A escolha desta energia se deve ao fato de que ela está próxima a energia da qual a estação experimental possui o maior fluxo de fótons (~8000 eV), ao mesmo tempo em que esta energia está abaixo da energia correspondente a borda de absorção K do cobalto (7700 eV), evitando assim a fluorescência devido a este elemento químico. As dimensões vertical e horizontal do feixe na amostra eram 0,5 e 2 mm, respectivamente. O detector para as medidas de GISAXS foi posicionado a 369 mm de distância em relação à amostra.

Uma câmara de ionização foi utilizada para o alinhamento do feixe no centro dos goniômetros de movimento θ, 2θ, ϕ e φ. Desse modo, ao alinharmos a superfície da amostra no centro do feixe incidente era possível variar estes ângulos mantendo a amostra alinhada.

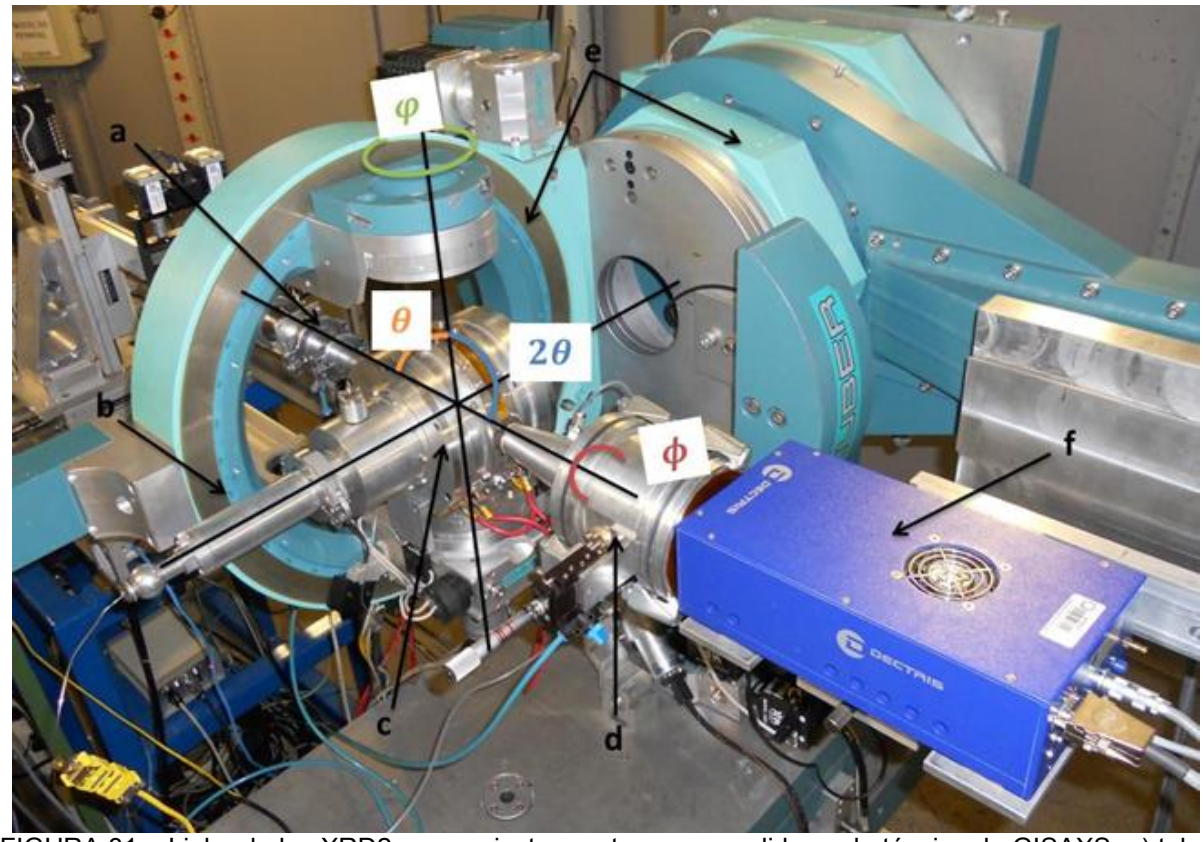

FIGURA 31 – Linha de luz XRD2 com os instrumentos para medidas pela técnica de GISAXS: a) tubo pelo qual passa o feixe incidente de raios X; b) braço utilizado para transladar a amostra da antecâmara para o interior da câmara principal; c) câmara principal onde se encontram os elementos de aquecimento da amostra; d) tubo que contém o *beam stopper*; e) goniômetros de rotação e f) detector PILATUS 100K.

FONTE: O autor (2013).

Entre o detector e a amostra foi montado um caminho de vácuo com janelas de *Kapton*®. O caminho de vácuo tem como funções evitar o espalhamento do feixe direto produzido pelo ar, que se sobrepõem ao espalhamento produzido pela amostra, e a absorção do feixe de raios X espalhado pelo ar. Na parte interna do caminho de vácuo, próximo à janela de saída, existe um obturador (*beam stopper*) que tem por finalidade absorver a porção do feixe direto que se transmite através da amostra e o feixe de raios X refletido pela superfície da amostra, já que devido a alta intensidade ambos podem danificar o detector utilizado nas medidas de GISAXS (a intensidade do feixe direto é várias ordens de grandeza maior do que a intensidade

do feixe espalhado). Como o caminho de vácuo está conectado diretamente a câmara principal, ele se encontra na mesma atmosfera a qual está sujeita a amostra (Figura 31).

4.2.1 Câmara de alta temperatura

A câmara de alta temperatura utilizada neste trabalho é comumente utilizada para estudos por SAXS na geometria convencional, por transmissão (KELLERMANN *et al.*, 2003). Antes da amostra ser inserida na região quente da câmara (câmara principal), ela é mantida numa antecâmara que compartilha a mesma atmosfera da câmara principal (no caso, He a uma pressão ligeiramente maior do que a pressão atmosférica), mas que se encontra a temperatura ambiente. Só depois que a temperatura desejada é alcançada é que a amostra é inserida na região quente da câmara principal. Este procedimento minimiza o tempo que a amostra leva para entrar em equilíbrio térmico e também evita qualquer sobreaquecimento, aproximando as condições de tratamento às de um processo isotérmico. Entre o porta-amostra e o braço trocador de amostras, que são feitos de aço, há um fino tubo de cerâmica porosa, que possui baixa condutividade térmica de modo a minimizar a transferência de calor entre a parte que sustenta a amostra e o braço trocador de amostras. No entanto, a diferença do coeficiente de dilatação entre esses dois materiais, aço e cerâmica, faz com que o porta-amostra se mova durante seu aquecimento. Para a técnica de SAXS esses pequenos movimentos não são problemáticos, mas para a técnica de GISAXS podem causar alterações no espalhamento de raios X a baixo ângulo. Isso porque para esta técnica o espalhamento de raios X depende do ângulo de incidência dos raios X na superfície da amostra, além de poder levar ao desalinhamento entre o feixe incidente e a superfície da amostra.

Sendo assim, minimizamos esse efeito da dilatação trocando o tubo de cerâmica por um tubo de aço com parede fina que minimizará a condução térmica entre o porta-amostra e a antecâmara. Esta troca de materiais diminui o movimento do porta-amostra, e consequentemente da amostra, durante o tratamento térmico, minimizando os erros do espalhamento de raios X a baixo ângulo por incidência

rasante (Figura 32). Na câmara havia ainda três orifícios por onde eram acoplados: a entrada de He, a saída de He e a bomba mecânica, para o vácuo inicial da ordem de 10^{-2} mbar, para limpeza da câmara.

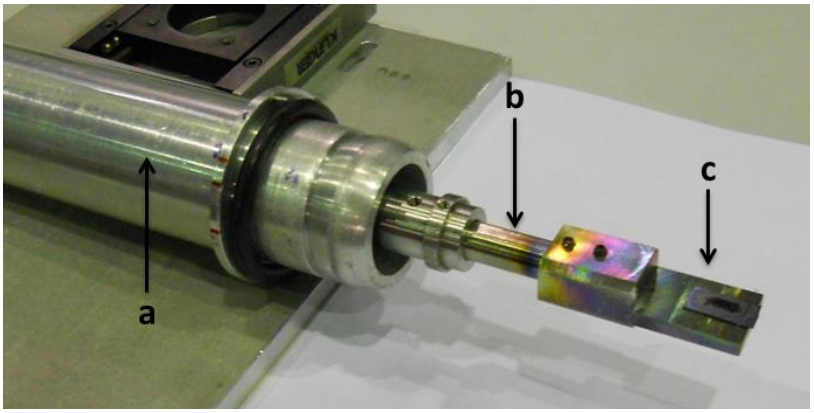

FIGURA 32 – Sistema do porta-amostra: a) braço trocador de amostras; b) tubo de aço inox (adaptador para as medidas pela técnica de GISAXS) e c) região de deposição da amostra.

FONTE: O autor (2013).

4.2.2 Detectores da linha XRD2 utilizados neste experimento

Neste trabalho usamos dois tipos de detectores diferentes, um para alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe de raios X, da estação de difração (XRD2) do LNLS, e outro para aquisição dos dados experimentais.

O detector ionizante era usado para alinhamento da superfície da amostra em relação ao feixe incidente. O ângulo de incidência, que é o ângulo entre o feixe de raios X e a superfície da amostra, nos experimentos para a técnica de GISAXS deve ser muito preciso (da ordem de centésimos de grau), pois uma mudança deste ângulo de incidência afeta diretamente a forma do padrão de espalhamento e a intensidade de raios X espalhados pela amostra. Então, os movimentos deste ângulo, devido a dilatações das peças que compõem o porta-amostra, devem ser minimizados.

O detector utilizado para a coleta de dados era o *PILATUS 100K* que pertence à estação experimental XRD2 do LNLS. O tamanho de cada pixel deste detector é de 172 μm por 172 μm com uma área útil de 83,8 X 33,5 mm^2. Cada pixel faz até 2 x 10^6 contagens de fótons por segundo. A faixa de medida deste detector é

de 3 a 30 keV. Ele também foi alinhado em relação ao feixe de raios X incidente, para localizar o pixel central no detector e posteriormente colocar o *bean stopper* na frente do feixe direto e refletido pela a amostra quando fossem feitas as medidas de pela técnica GISAXS.

4.2.3 Procedimentos experimentais para aquisição de medidas

Para fixar a amostra no porta-amostra do forno, utilizamos um soldador de fio de tungstênio como o mostrado na Figura 33. A Figura 34 apresenta um desenho esquematizado mostrado como a amostra é presa na superfície que foi colocada em contato com o elemento de aquecimento do forno. No processo de fixação da amostra um fio de tungstênio foi para envolver a amostra. Ao fixarmos o fio de tungstênio entre os eletrodos de cobre, com extremidade na forma de ponta, e aplicarmos uma alta tensão entre estes eletrodos, eles aquecem o fio de tungstênio fundindo-o com a superfície do porta-amostra, prendendo assim a amostra (ver detalhe na Figura 34). A vantagem deste método de fixação é que a amostra se mantém firmemente presa, mesmo quando o conjunto é submetido à alta temperatura. Depois que a amostra está fixa, o porta-amostra é inserido na antecâmara do forno que se encontra a temperatura ambiente.

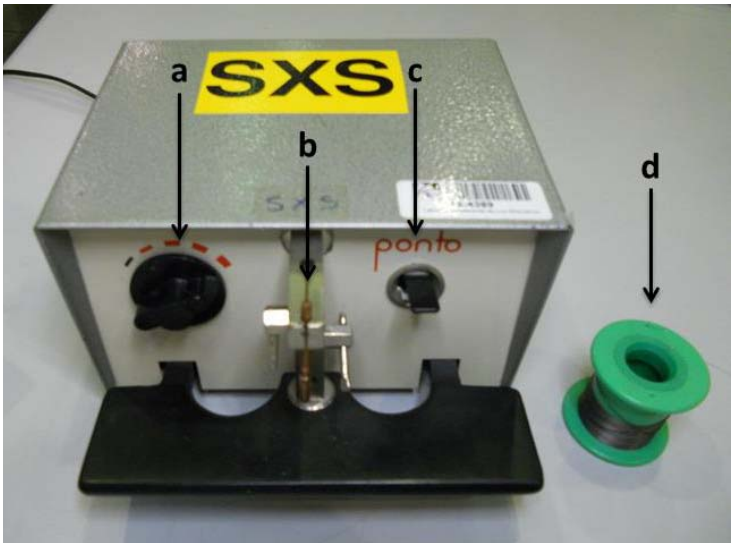

FIGURA 33 – Soldador de fios de tungstênio: a) ajuste da potência; b) região de soldagem; c) botão de disparo para a solda e d) rolo com fio de tungstênio.

FONTE: O autor (2013).

O detector *PILATUS 100K* era retirado da frente do feixe direto de raios X, bem como o *beam stopper*, para o alinhamento inicial da amostra. Posteriormente, a amostra é levada até a antecâmara do forno, evitando que a amostra fosse tratada durante o pré-aquecimento da câmara principal.

Antes de seu pré-aquecimento, todo o sistema é submetido a um vácuo da ordem de 10^{-2} mbar para a limpeza inicial da câmara. Posteriormente a bomba mecânica era isolada da câmara principal e a quebra de vácuo é feita com hélio. Quando toda a câmara estava com uma pressão positiva, devido a entrada do gás hélio, era aberta uma saída com uma vazão de 50 cm^3/min de modo que a amostra ficasse imersa sob a atmosfera de gás hélio. Este fluxo é importante para evitar a oxidação do cobalto que está no filme fino de óxido de silício da amostra.

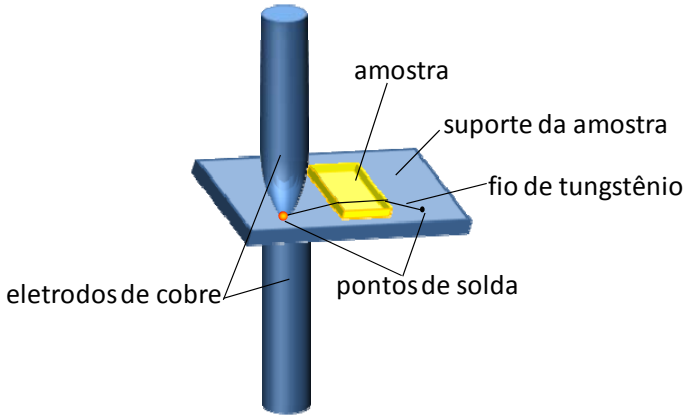

FIGURA 34 – Esquema mostrando detalhe de como é realizada a solda do fio de tungstênio que fixa firmemente a amostra ao suporte.

FONTE: O autor (2013).

Na sequência, ajustava-se o controlador para aquecimento da câmara de modo que a temperatura na região interna do forno ficasse com o valor de 750 °C. A taxa utilizada para o aquecimento do forno é de 20 °C/min. Após a temperatura estabilizada dentro câmara principal, coloca-se a amostra na mesma através de um braço que translada a amostra entre a antecâmara até a câmara principal.

Antes de inserirmos a amostra na câmara para tratamento térmico, sua temperatura era de 25 °C. Após 6 minutos, depois que ela foi inserida ao forno, sua temperatura já se aproximava dos 668 °C. A temperatura final da amostra, depois de estabilizada, foi 700 °C. Estes valores de temperatura eram medidos por um termopar que estava acoplado perto da região em que a amostra estava presa. O comportamento da temperatura da amostra em função do tempo descrito acima é mostrado na Figura 35.

Os valores de temperatura dos primeiros 6 minutos não estão marcados na Figura 35, porque neste intervalo de tempo estávamos alinhando a amostra em relação ao feixe de raios X incidente e não conseguíamos coletar estes dados, uma vez que esta coleta era manual.

Como esta câmara não é projetada para experimentos pela técnica de GISAXS, o porta-amostra era realinhado em relação ao feixe de raios X incidente com o detector de ionização, processo no qual durou aproximadamente 6 minutos para esta amostra. Na sequência o *beam stopper* e o detector da *PILATUS 100K*, voltavam para a posição inicial e começava-se a aquisição dos dados experimentais.

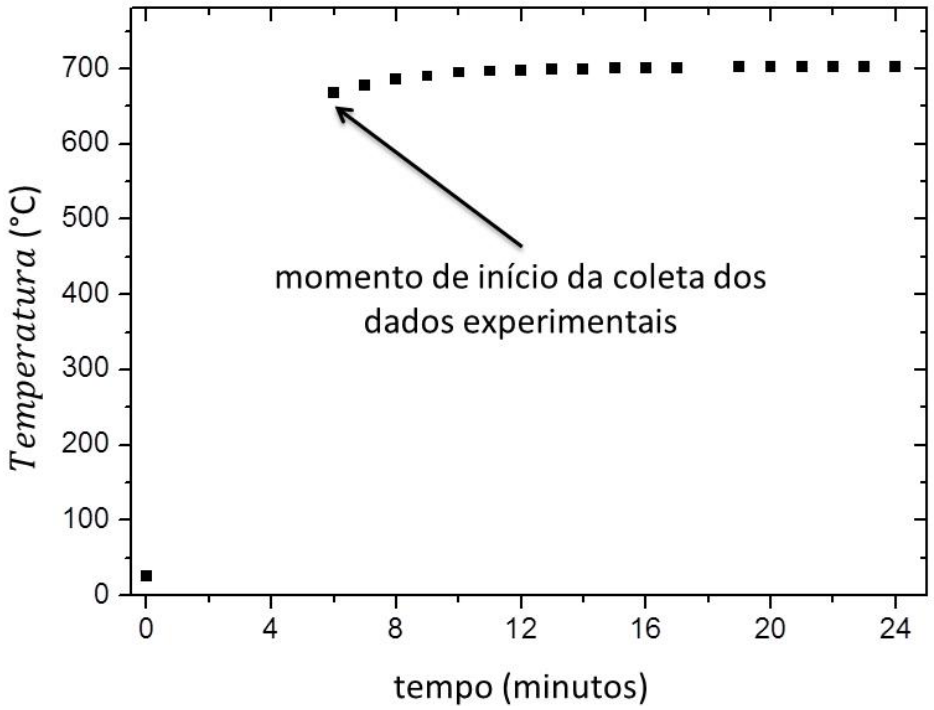

FIGURA 35 – Temperatura da amostra em função do tempo.

FONTE: O autor (2013).

O ângulo entre a superfície da amostra e feixe de raios X incidentes era de 0,3°, valor maior que o ângulo crítico de reflexão externa total do filme de óxido de silício que é de aproximadamente 0,21° para a energia utilizada (7696 eV). Nestas condições a profundidade alcançada pelo feixe refratado é aproximadamente 150 nm.

4.3 INTENSIDADE DE GISAXS VERSUS TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

A amostra teve sua intensidade de GISAXS medida por aproximadamente 3 horas, durante o tratamento térmico a 700 °C. Para evitar a oxidação do Co, durante todo o tratamento térmico a amostra esteve sob fluxo de He, com a pressão no interior da câmara ligeiramente superior a pressão atmosférica. Sucessivas medidas de intensidade de GISAXS, cada uma durante 2 minutos, foram feitas utilizando o detector sensível à posição bidimensional *PILATUS 100K* da estação experimental XRD2 do LNLS. Após ter sido inserida, da antecâmara até a região quente do forno, a amostra sofreu pequenas mudanças de orientação e altura, o que necessitou o realinhamento da sua superfície antes das medidas serem iniciadas. Após o realinhamento, a amostra já se encontrava na temperatura para o tratamento térmico (em torno de 700 °C) indicando que o equilíbrio térmico da amostra aconteceu rapidamente. Esta etapa durou cerca de 6 min.

A Figura 36 mostra algumas das imagens correspondentes às intensidades de GISAXS medidas após os períodos de tempo de tratamento térmico indicados, já descontado o espalhamento parasita (espalhamento este, devido às janelas, espaços de ar e fendas) que foi medido com o substrato sem a amostra, nas mesmas condições experimentais. A Figura 36(a), correspondente a 8 min de tratamento térmico, mostra um espalhamento difuso mais ou menos isotrópico que se estende para valores de ângulos relativamente altos. Sobreposto e este espalhamento notamos o espalhamento devido aos nanohexágonos de $CoSi_2$, já observados em estudo anterior (KELLERMANN *et al.*, 2012), e que é caracterizado por um padrão na forma um par de "pétalas" se estendendo diagonalmente a partir do centro das imagens de GISAXS da Figura 36. Este padrão de espalhamento não foi observado antes da amostra ser submetida ao tratamento a 700 °C, indicando que altas temperaturas são necessárias para a difusão do Co dissolvido inicialmente no SiO_2 para o interior do Si monocristalino e a posterior formação dos nanohexágonos de $CoSi_2$.

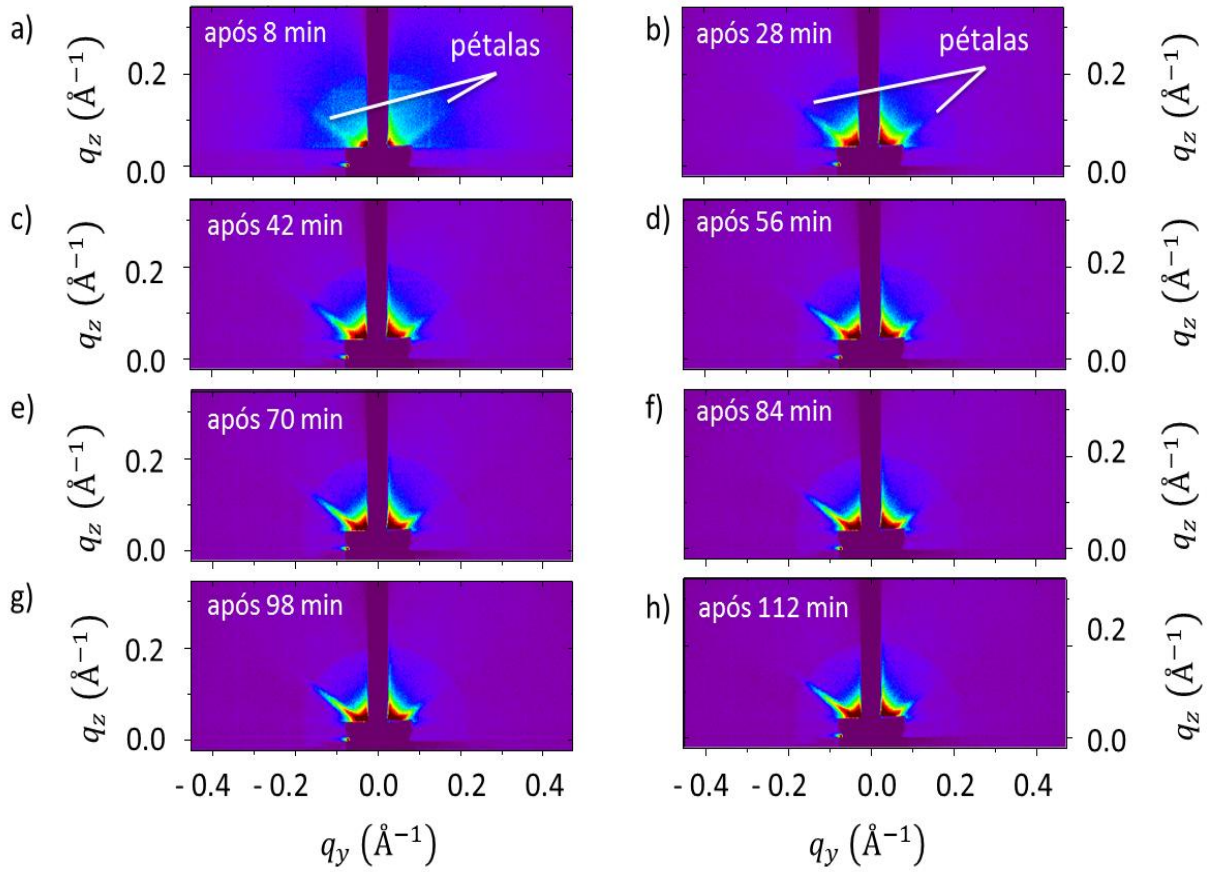

FIGURA 36 – Imagens de GISAXS após os períodos de tratamento térmico indicado.
FONTE: O autor (2013).

Como podemos observar claramente na Figura 36, à medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, a parte difusa do espalhamento se concentra progressivamente na região central das imagens de GISAXS, indicando o crescimento das nanoestruturas responsáveis por este espalhamento. No estudo anterior de uma amostra similar, tratada *ex situ* por longo período, observou-se que este espalhamento era devido a nanopartículas esféricas de Co formadas no interior do filme fino de SiO_2 (KELLERMANN *et al*., 2012). Outro detalhe das imagens obtidas pela técnica de GISAXS, é que o padrão de espalhamento não apresenta os anéis característicos de sistemas para os quais as nanopartículas possuem o mesmo tamanho (sistemas monodispersos). Ao invés disto, o que se observa é um decréscimo monótono da intensidade à medida que nos afastamos da parte central do padrão de GISAXS. Isto sugere que as nanopartículas no interior do filme apresentam dispersão em tamanho.

Por outro lado, como mostra a Figura 36 o espalhamento devido aos nanohexágonos – "pétalas" alongadas, diagonalmente dispostas – também sofre

modificações ao longo do tratamento isotérmico. Como pode ser observado, principalmente quando comparamos as Figuras 36(a) e (c), ocorre uma diminuição no comprimento e na largura das "pétalas". Estes parâmetros estão relacionados com o inverso da espessura e do comprimento lateral dos hexágonos, respectivamente, indicando assim o crescimento destas nanoestruturas durante o tratamento térmico. Observa-se também que as mudanças no padrão de GISAXS são mais evidentes na primeira hora de tratamento.

É importante mencionar ainda que a assimetria entre os lados direito e esquerdo das imagens de GISAXS da Figura 36, no que se refere ao comprimento das "pétalas", que são mais compridas do lado direito da imagem, deve-se a assimetria na orientação das nanoplacas com relação à direção do feixe incidente (KELLERMANN *et al.*, 2012). Como mostrado naquele estudo, o padrão só se mostra simétrico quando a projeção do feixe incidente na superfície da amostra é paralela à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ do Si.

4.4 MODELAGEM DA INTENSIDADE DE GISAXS

A Figura 37 mostra os perfis de intensidade *I* versus q_y para diferentes valores de q_z. Cada gráfico da Figura 37 está associado a uma única imagem de GISAXS e, portanto, corresponde a certo período de tratamento térmico que está indicado na figura. As curvas com os símbolos se referem aos perfis experimentais. As linhas contínuas são os melhores ajustes de acordo com o modelo utilizado, que será descrito na sequência. Para fins de clareza, as curvas em cada gráfico foram multiplicadas por potências crescentes de 10.

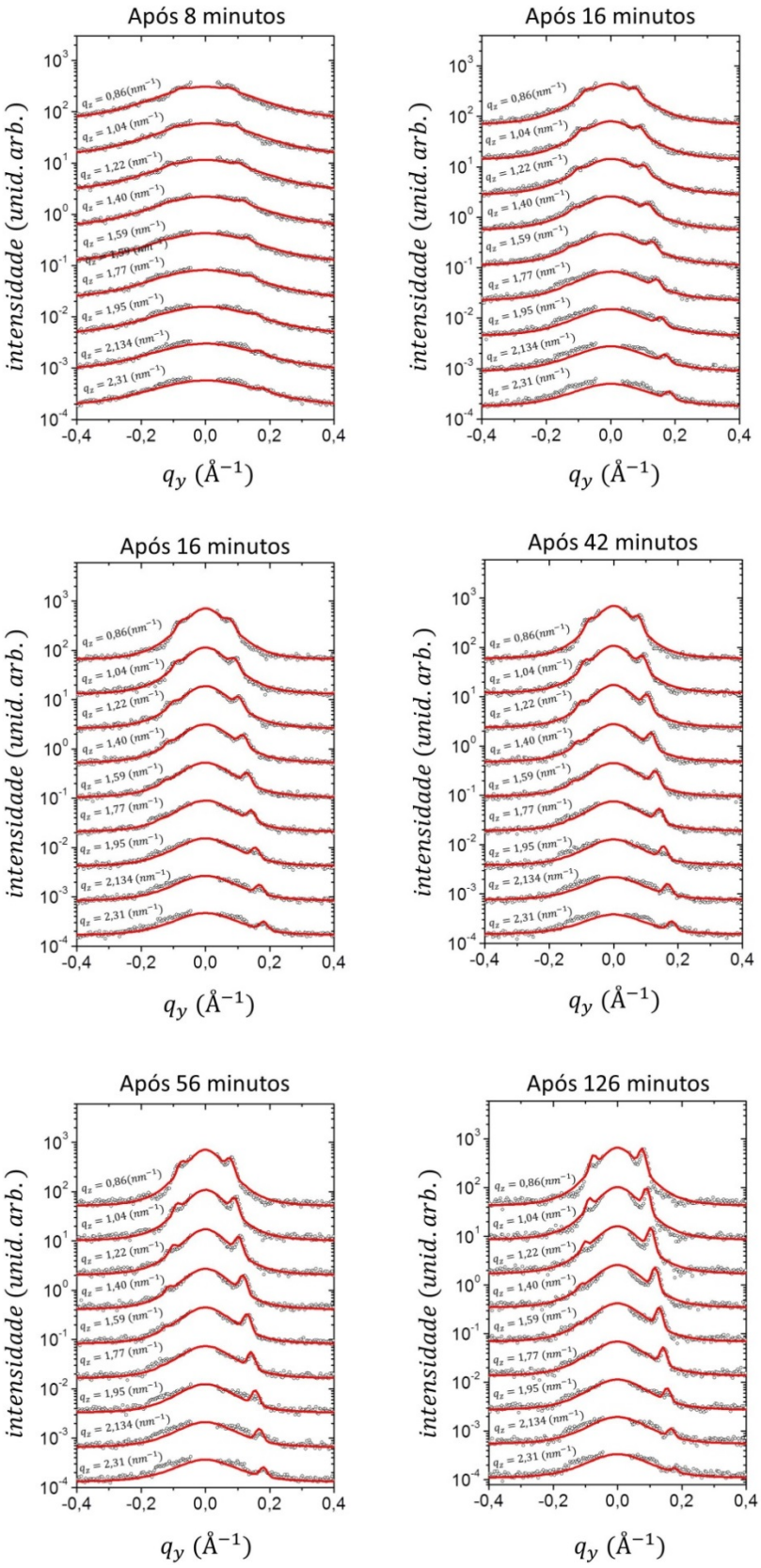

FIGURA 37 – Ajuste da curva teórica sobre os dados experimentais de GISAXS, os símbolos representam os dados experimentais e a linha em vermelho é o melhor ajuste obtido com o procedimento descrito no texto. Para fins de clareza as curvas, de baixo para cima, foram multiplicadas por potências crescentes de 10.

FONTE: O autor (2013).

Como mostra a Figura 37, à medida que o tempo de tratamento aumenta dois comportamentos podem ser observados: i) a parte difusa do espalhamento começa a se concentrar mais próxima de $q_y = 0$, indicando um crescimento das nanoestruturas associadas a este espalhamento e ii) duas “pétalas” se sobressaem com maior definição após 16 minutos de tratamento. Como foi mostrado em um estudo anterior (KELLERMANN *et al.*, 2012), estas "pétalas" são a contribuição para a intensidade total devida aos nanohexágonos de $CoSi_2$ que se formam no Si monocristalino, nas proximidades da interface com o filme fino de SiO_2. Nesse estudo foi mostrado ainda que a intensidade de GISAXS pode ser descrita como uma soma das intensidades devidas a: i) nanopartículas esféricas de Co embebidas no filme fino de SiO_2 e ii) nanopartículas hexagonais de $CoSi_2$ formadas no interior do monocristal de Si (KELLERMANN *et al.*, 2012). Como veremos a seguir, esse modelo aplicado ao sistema aqui estudado também mostrou estar em bom acordo com os resultados experimentais.

Para levar em conta a dispersão em tamanho das nanoesferas de Co foi utilizada uma função lognormal. Esta função foi escolhida porque resultou em no melhor ajuste entre as curvas teóricas e as curvas experimentais.

Utilizando o modelo acima descrito a intensidade total de GISAXS devida à soma da contribuição dos nanohexágonos de $CoSi_2$ e das nanoesferas de Co é:

$$I \propto |T(\alpha_i)|^2 \left|T\left(\alpha_f\right)\right|^2 \left[f_h \sum_{hkl}^{0} |F_{hex}(a,t,\phi,\vec{q})|^2 + \int \left|F_{esf}(R,\vec{q})\right|^2 N_{esf}(R)dR\right] \qquad (28)$$

onde, $T(\alpha_i)$ e $T\left(\alpha_f\right)$ são os coeficientes de transmissão de Fresnel. F_{hex} e F_{esf} são as amplitudes de espalhamento dos nanohexágonos e das nanoesferas, respectivamente; N_{esf} é a função de distribuição de raios das nanoesferas de Co; t, a e f_h na equação 28 representam a espessura, o comprimento e a densidade numérica dos nanohexágonos, respectivamente; *h k l* são os índices de Miller dos quatro planos cristalográficos onde se formam os nanohexágonos.

As amplitudes de espalhamento devida a uma nanoesfera de raio R e a um nanohexágono com face maior paralela aos planos (111) são dadas por (KELLERMANN *et al.*, 2012):

$$F_e(\vec{q},R) = 4\pi(\rho_e - \rho_{SiO_2})\frac{\sin qR - qR\cos qR}{q^3}, \qquad (29)$$

e

$$F_h(\vec{q},t,a)_{(111)} = \left(\frac{(\rho_h-\rho_{Si})}{q'_x q'_y({q'_y}^2-3{q'_z}^2)}\right)\left\{ie^{-i\left(\frac{2aq'_y+\sqrt{3}aq'_z+q'_x t}{2}\right)}\left(-1+e^{iq'_x t}\right)\left[-2\sqrt{3}e^{\left(ia\sqrt{3}\frac{q'_z}{2}\right)}q'_y - \right.\right.$$

$$2\sqrt{3}e^{ia\left(\frac{4q'_y+\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}q'_y + e^{\left(3ia\frac{q'_y}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y-3q'_z\right) + e^{ia\left(\frac{q'_y-2\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y-3q'_z\right) +$$

$$\left.\left.e^{\left(ia\frac{q'_y}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y+3q'_z\right) + e^{ia\left(\frac{3q'_y+2\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y+3q'_z\right)\right]\right\}, \quad (30)$$

onde: ρ_e, ρ_h, ρ_{SiO_2} e ρ_{Si} são as densidades eletrônicas das nanoesferas, dos nanohexágonos, do filme de óxido de silício e do substrato de silício, respectivamente; q é o módulo do vetor de espalhamento; R é o raio da nanoesfera; q_x^2, q_y^2 e q_z^2 são as componentes do vetor de espalhamento em relação ao feixe de raios X incidente nas direções x, y e z, respectivamente; $q_{||} = \sqrt{q_x^2+q_y^2}$; J_1 é a função de Bessel de primeira classe de ordem 1 e q'_x, q'_y e q'_z são as componentes dos vetores de espalhamento dentro da superfície da amostra em relação da feixe de raios X incidente. No Apêndice 1, está descrita a obtenção da equação 30 a partir da amplitude de espalhamento de um hexágono regular.

4.5 ROTINA PARA O MODELO DE AJUSTE

Para a análise dos dados experimentais coletados foram escritas duas diferentes rotinas computacionais: i) uma para obtenção dos perfis de intensidade de GISAXS devida aos nanocristais e ii) uma rotina para simulação das intensidades de GISAXS usando o modelo descrito acima. A rotina foi escrita em linguagem do programa *Mathematica* (WOLFRAM, 2013).

4.5.1 Rotina para a obtenção dos perfis de intensidade

A partir desta rotina foi possível a obtenção de perfis de intensidade espalhada *I versus* q_y para diversos valores de q_z de cada um dos padrões de espalhamento bidimensionais medidos pelo detector. Os perfis de intensidade I x q_y,

para vários valores de q_z, foram utilizados no procedimento de ajuste descrito na seção 4.4, para a determinação de parâmetros estruturais, tais como: tamanho e distribuição de tamanho das nanopartículas. No total, foram extraídos 9 cortes (perfis) para cada imagem analisada (Figura 38).

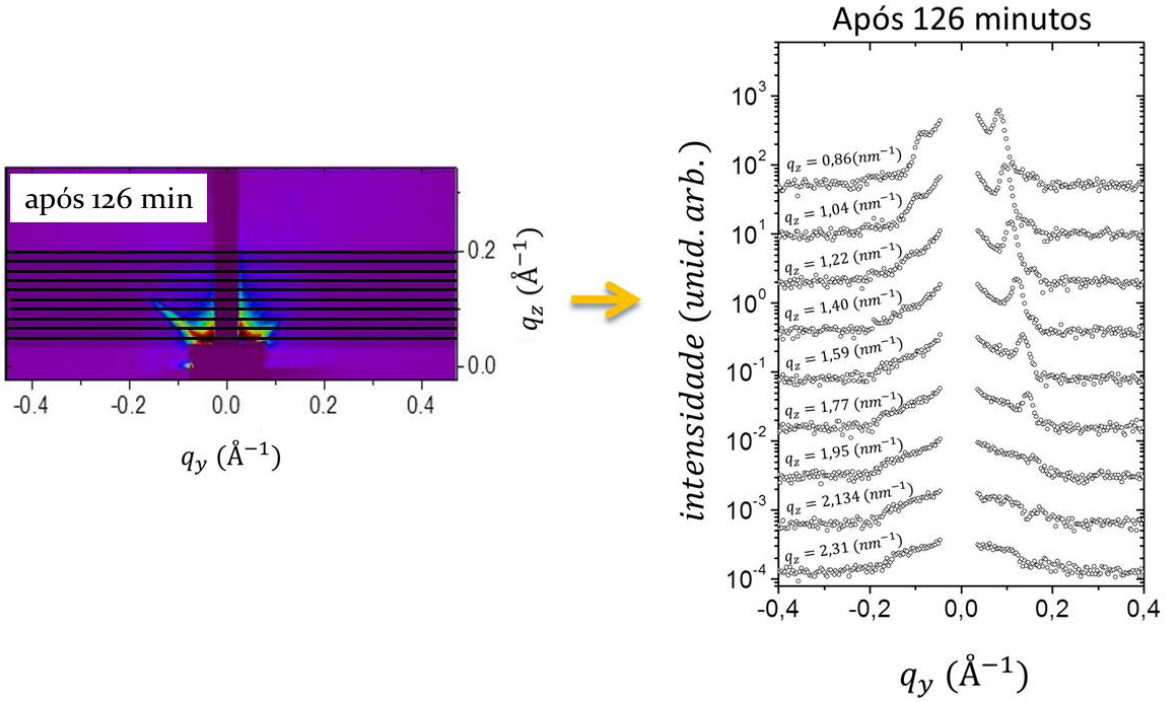

FIGURA 38 – Intensidade de GISAXS em função de q_y e q_z. As linhas horizontais indicam onde foram extraídos os perfis de intensidade de GISAXS. a) Imagem com os cortes e b) perfis de intensidade I x q_y para diferentes valores de q_z.

FONTE: O autor (2013).

A mesma rotina foi utilizada ainda para a subtração da contribuição devida ao espalhamento parasita e normalização da intensidade de GISAXS pela intensidade do feixe de raios X incidente, esta última para levar em conta a diminuição da intensidade do feixe de raios X incidente produzido pela fonte de radiação síncrotron utilizada. Para realizar a normalização pela intensidade incidente, sua intensidade foi medida a cada 20 minutos durante todo o experimento. A curva que descreve a intensidade do feixe de raios X incidente em função do tempo está mostrada na Figura 39.

Antes de importar a imagem pelo *Mathematica*, transformamos as imagens obtidas pelo detector *PILATUS 100K* (formato .tif) em um arquivo com formato .spr através do programa *FIT2D* (HAMMERSLEY, 2013), pois este é um dos formatos de

arquivo que o *Mathematica* consegue ler. Ao longo do experimento foram obtidas 85 imagens, correspondendo a 170 minutos de tratamento térmico.

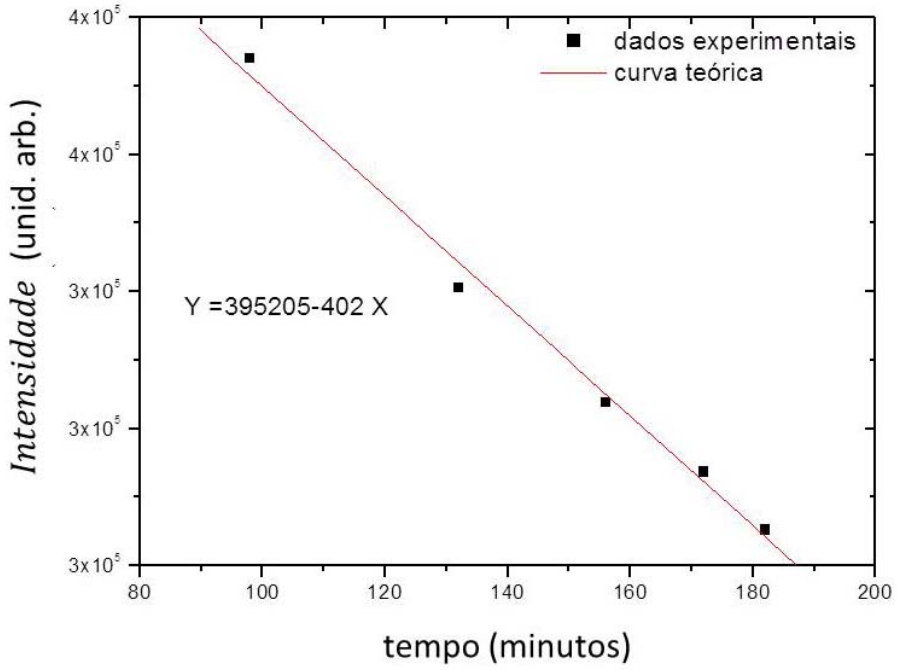

FIGURA 39 – Intensidade dos raios X incidente em função do tempo de medida.
FONTE: O autor (2013).

4.5.2 Rotina para modelagem da intensidade de GISAXS

Para o ajuste da curva teórica sobre os dados experimentais escrevemos outra rotina, no mesmo programa, que foi especialmente desenvolvida para o estudo deste sistema. Basicamente esta segunda rotina: i) importa os dados das curvas I x q_y, obtidas com a rotina anterior e ii) ajusta estas curvas de acordo com modelo estrutural descrito seção 4.4, levando em conta as condições experimentais como comprimento de onda, ângulo de incidência e o índice de refração.

Os parâmetros principais de entrada na rotina são: i) comprimento da onda incidente – λ, que neste experimento corresponde a 1,612 Å, ii) ângulo de incidência do feixe de raios X – α, cujo valor é 0,3°, iii) ângulo φ, cujo valor utilizado é 3°, iv) ângulo γ, que corresponde ao ângulo entre o plano $(1\,1\,0)$ e o plano $(1\,1\,1)$ do substrato de silício, cujo valor é de 35,3°, v) os índices de refração do substrato - δ e β, que são 7,21 x 10^{-6} e 9,45 x 10^{-8}, respectivamente e foram verificados antes da

amostra ser submetida ao tratamento térmico e vi) o ângulo α_h, com valor de 0,95°, corresponde ao valor do ângulo entre o plano $(0\ 0\ 1)$ e o feixe incidente de raios X.

Os parâmetros estruturais ajustados foram: i) a densidade numérica, ii) o tamanho, ii) o intervalo de tamanho e iii) a dispersão em tamanho das nanopartículas. Para nanopartículas esféricas assumimos a existência de distribuição em tamanho do raio, descrita na seção 4.4. Os demais parâmetros estruturais, como espessura e comprimento dos nanohexágonos foram considerados monodispersos em tamanho para cada imagem de GISAXS ao longo do tratamento térmico.

4.6 RESULTADOS E DISCUSÃO

As curvas calculadas que melhor se ajustaram às curvas experimentais usando o modelo acima são mostradas como curvas contínuas em vermelho na Figura 37. A partir da otimização do ajuste, foi possível a obtenção dos diversos parâmetros estruturais que caracterizam o tamanho das nanopartículas em função do tempo de tratamento térmico. Entre eles o raio médio, a dispersão em tamanho e a densidade numérica das nanoesferas; a espessura, o tamanho lateral e a densidade numérica dos nanohexágonos. A partir do tamanho médio dos nanohexágonos foi possível calcular a dependência do volume ocupado pelos nanohexágonos com o tempo de tratamento térmico. Já a fração do volume total das nanoesferas foi obtida diretamente da integração da parte difusa da intensidade de GISAXS, cuja contribuição foi atribuída a estas nanopartículas. Uma análise da parte difusa dos perfis mostrou que, como esperado, este espalhamento é isotrópico e depende somente do módulo do vetor de espalhamento. Nestas condições a intensidade de SAXS integrada pode ser calculada usando a equação (GLATER; KRATKY, 1982):

$$Q = 4\pi \int I(q) q^2 dq \tag{31}$$

onde *q* é o módulo do vetor de espalhamento no interior do filme fino. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nas subseções seguintes.

4.6.1 Dimensões e densidade numérica de nanohaxágonos de $CoSi_2$ como função do tempo de tratamento térmico a 700 °C

No modelo utilizado para descrever a contribuição dos nanohexágonos na intensidade de GISAXS, assumimos que todos os nanohexágonos tinham o mesmo tamanho. O bom acordo entre os perfis de GISAXS medidos e calculados usando esse modelo sustentam esta suposição e corroboram com os resultados de estudos anteriores por GISAXS e TEM em uma amostra similar tratada a uma temperatura mais alta (750 °C).

Nas Figuras 40(a), (b) e (c) são mostradas a dependência da espessura, do tamanho lateral e da densidade numérica dos nanohexágonos de $CoSi_2$ com o tempo de tratamento isotérmico a 700 °C. Observa-se que a formação dos nanocristais se dá quase que imediatamente depois da amostra ser submetida ao tratamento térmico. Da Figura 40 vemos que os nanohexágonos crescem até metade do que será seu tamanho final antes de 10 minutos de tratamento térmico. Vemos ainda que os nanohexágonos crescem simultaneamente em espessura e em tamanho lateral. Após esse período inicial de rápido crescimento, os nanohexágonos continuam crescendo a uma taxa menor, e atingem o seu tamanho final após cerca de duas horas de tratamento térmico. Os valores do tamanho lateral e espessura dos hexágonos após 1 h de tratamento isotérmico a 700 °C, obtidos das curvas de GISAXS, foram $a = 260\,\text{Å}$ e $t = 20\,\text{Å}$, respectivamente. Estes valores são bastante similares aos valores $a = 195\,\text{Å}$ e $t = 25\,\text{Å}$, correspondentes aos mesmos parâmetros, obtidos em estudo anterior de uma amostra similar, tratada pelo mesmo período a 750 °C (KELLERMANN *et al.*, 2012).

Conforme dados da Figura 40, podemos notar que os nanohexágonos crescem muito mais em largura do que em espessura. O motivo pelo qual as nanopartículas crescem mais ao longo das direções paralelas aos planos $(1\,1\,1)$ (tamanho lateral dos hexágonos) se deve, possivelmente, a maior facilidade de difusão dos átomos de Co ao longo destes planos se comparada com a difusão ao longo das demais direções cristalográficas. A difusão preferencial ao longo destes planos e a posterior formação do siliceto de cobalto $CoSi_2$ ficou evidente num estudo em andamento (GIOVANETTI, *et al*., 2014)[6], no qual se observou que as nanoplacas hexagonais se formam com sua superfície maior paralela aos planos da família

[6] GIOVANETTI, L. J. *et al.* **Formation of Co nanoparticles embedded in SiO2 thin films and thin CoSi2 nanohexagon nanoplates buried in Si substrates**. Effects of the orientation of the Si/SiO2 interface, 2014**.** Em preparação.

cristalográfica $\{1\ 1\ 1\}$, independentemente da orientação cristalográfica da superfície do Si sobre a qual o filme de SiO_2 dopado com Co é depositado.

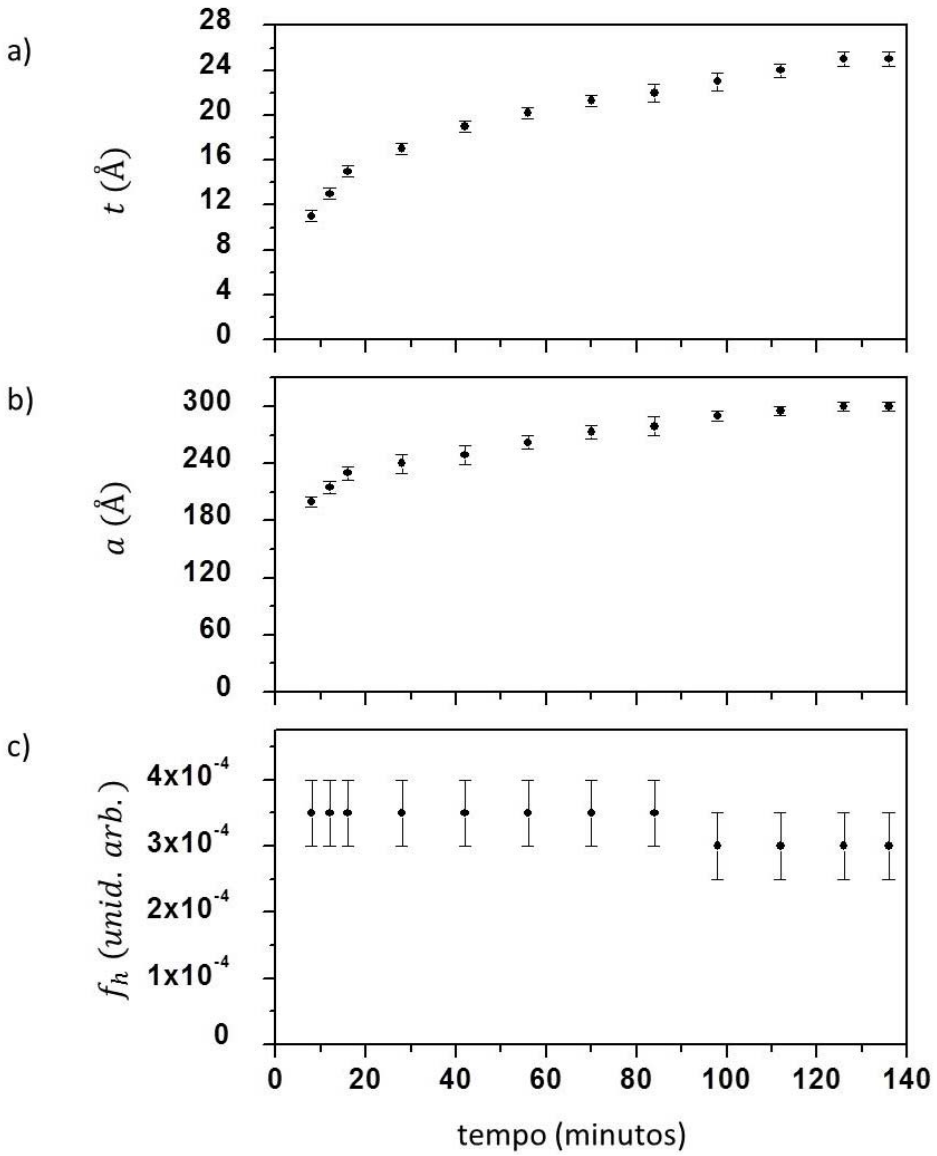

FIGURA 40 – a) da espessura t, b) comprimento lateral a e c) densidade numérica dos nanohexágonos de $CoSi_2$ f_h em função do tempo de tratamento isotérmico a 700 °C.

FONTE: O autor (2013).

Por outro lado, após atingir certo tamanho o crescimento das nanoplacas se dá a uma taxa muito pequena. Atribuímos essa redução na taxa de crescimento a duas causas prováveis: i) tensões geradas pela matriz sobre os nanohexágonos e ii) esgotamento do Co disponível no filme fino de SiO_2. No primeiro caso, as tensões são geradas pela diferença entre os parâmetros de rede do Si e do $CoSi_2$ (~1,4 %, na temperatura ambiente). Como as tensões aumentam com o aumento da espessura dos nanohexágonos, é esperado que, depois que certa espessura é

alcançada, as tensões geradas tornem o crescimento de planos atômicos adicionais energeticamente desfavoráveis. Na temperatura ambiente o parâmetro de rede do $CoSi_2$ é ligeiramente menor do que o do Si e o coeficiente de expansão térmica do $CoSi_2$ é maior. Desse modo, esperar-se-ia que estas tensões diminuíssem com o aumento da temperatura. Isso pode explicar por que a espessura dos nanohexágonos formados em uma amostra tratada a 750 °C (KELLERMANN *et al.*, 2012) é ligeiramente maior do que a obtida no presente estudo.

A Figura 40(c) mostra o resultado obtido para o número de nanohexágonos de siliceto de cobalto em função do tempo de tratamento térmico. É importante mencionar que na figura o número de nanohexágonos é dado em unidades arbitrárias. Isso se deve ao fato de que a intensidade de GISAXS também é medida em unidades arbitrárias. Pela figura observamos que o número de partículas se manteve constante durante o tratamento. A formação dos nanohexágonos em certas posições sobre a superfície do silício ocorre, possivelmente, devido à presença de defeitos na estrutura cristalina localizados nestas posições, favorecendo a formação de núcleos precursores de nanocristal de $CoSi_2$ nestas posições. O fato de que o número desses defeitos é esperado ser constante (mesmo durante o tratamento térmico) é consistente com esse resultado experimental.

4.6.2 Tamanho médio, dispersão em tamanho e densidade numérica de nanoesferas de Co no filme de SiO_2 durante o tratamento isotérmico

A análise da intensidade de GISAXS realizada nesta mesma amostra, em temperatura ambiente, mostrou a existência de nanoesferas de Co com raio médio de aproximadamente $2\,\text{Å}$ mesmo antes do início do tratamento térmico a 700 °C. Esse resultado indica que o tratamento térmico a 500 °C, utilizado durante o processo de redução do óxido de cobalto (ver seção 4.1), já fornece energia suficiente para a mobilidade do Co no interior do filme fino de SiO_2, possibilitando a formação de pequenas nanoesferas de Co.

As Figuras 41(a), (b) e (c) mostram os valores obtidos para: o raio médio, a dispersão do raio médio e a densidade numérica (esta última em unidades

arbitrárias) das nanopartículas esféricas de Co no interior do filme fino de SiO_2 em função tempo de tratamento térmico.

A Figura 41(a) mostra que o raio médio das nanoesferas R_0 cresce a uma taxa maior nos primeiros 40 minutos de tratamento térmico.

Já a Figura 41(b) mostra a existência de uma dispersão em tamanho dos nanocristais de Co. A dispersão em tamanho sofre um pequeno aumento nos primeiros 40 minutos de tratamento térmico e permanece constante após este período. O aumento na dispersão em tamanho observado no início do tratamento térmico é uma consequência esperada, devido ao crescimento de todas as nanopartículas, o que leva também ao aumento no valor do raio médio como mostrado na Figura 41(a).

Por outro lado, a densidade numérica destas partículas f_e diminui com tempo de tratamento térmico, esta diminuição sendo mais pronunciada nos primeiros 30 minutos (Figura 41c). O motivo pelo qual se dá esta rápida diminuição no número de nanopartículas nos primeiros instantes de tratamento a 700 °C é porque o filme fino de sílica contendo átomos de Co sofre um duplo tratamento térmico (o primeiro a 500 °C e o segundo a uma temperatura muito superior, 700 °C). Visto que o raio crítico – valor de raio abaixo do qual as nanopartículas não são estáveis e tendem a se dissolver – aumenta com o aumento da temperatura (ZARZYCKI, 1991), espera-se que uma fração importante das partículas menores, formadas no primeiro tratamento a 500 °C, se dissolvam novamente no vidro (SiO_2) durante os primeiros estágios do segundo tratamento a 700 °C. No entanto, as nanopartículas que, durante o primeiro tratamento térmico, alcançaram um valor de raio maior do que o raio crítico, a 700 °C, deverão seguir crescendo. O resultado conjunto dos tratamentos térmicos a estas duas temperaturas leva, então, ao aumento no valor do raio médio enquanto que o número total destas nanopartículas diminui. A diminuição no número de partículas esperadas para esse mecanismo é observada experimentalmente no gráfico da Figura 41(c). Uma consequência da dissolução das nanopartículas menores nos primeiros instantes de tratamento – consequente do aumento na temperatura de tratamento de 500°C para 700 °C – é o aumento na concentração de Co dissolvido no vidro. Essa maior concentração de Co no início do tratamento a 700 °C juntamente com o Co inicialmente dissolvido no vidro explica a o fato da taxa de crescimento dos nanohexágonos de Co ser maior nos estágios iniciais de tratamento (Fig. 40a).

Esse resultado mostra que o aumento do raio médio nos primeiros instantes de tratamento a mais alta temperatura se dá como consequência de dois mecanismos: i) a dissolução das partículas menores – com raio menor do que o crítico – e ii) devido ao crescimento das partículas maiores estáveis, e que possuem raio maior do que raio crítico para as nanopartículas de Co nesta temperatura. Após esse período inicial, para tempos de tratamento maiores, as nanopartículas de Co continuam crescendo, mas agora a uma taxa menor. Ao mesmo tempo, terminado o período de dissolução, o número de nanopartículas de Co se estabiliza.

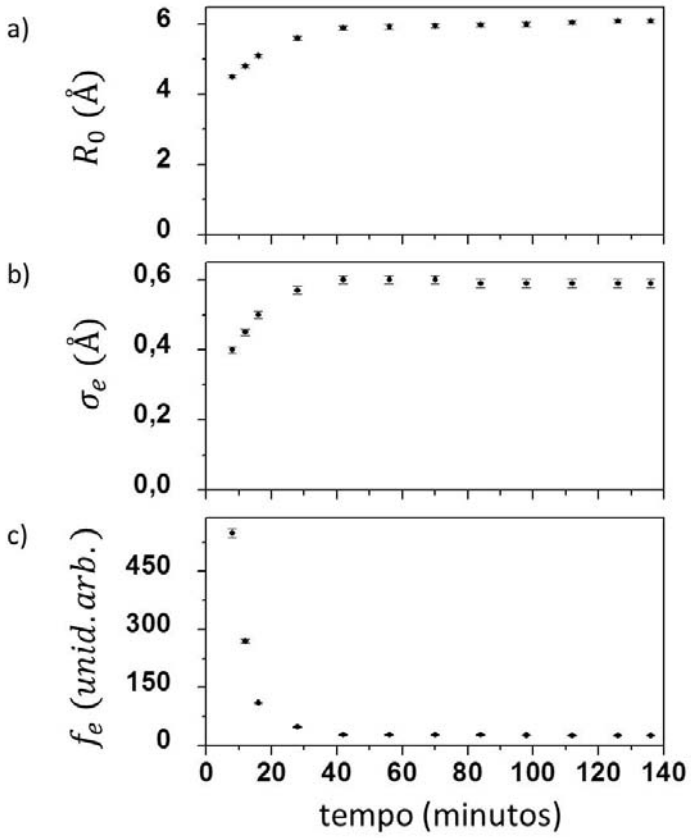

FIGURA 41 – Variação: a) do raio médio R_0 b) da dispersão σ_e e c) do número de nanoesferas Co por unidade de volume f_e em função do tempo de tratamento térmico.

FONTE: O autor (2013).

4.6.3 Fração do volume total ocupada pelas nanopartículas

A partir dos parâmetros estruturais (determinados da análise da intensidade de GISAXS) e da intensidade de GISAXS integrada, calculamos também a fração do

volume total ocupado pelos diferentes tipos de nanopartículas presentes na amostra (esferas de Co e nanohexágonos de $CoSi_2$).

Os resultados que mostram como varia a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas são apresentados na Figura 42. É importante mencionar que como a intensidade de GISAXS foi medida em unidades arbitrárias, também as frações do volume total ocupado pelas nanoesferas e nanohexágonos serão dadas em unidades arbitrárias. As medidas em unidades conhecidas (unidades absolutas) requerem que se conheça a relação entre a intensidade do feixe incidente e a intensidade do feixe espalhado (GLATER; KRATKY, 1982). Tal determinação é difícil de ser obtida e não é essencial para a obtenção dos resultados que se buscam neste trabalho. Por outro lado, como as medidas foram realizadas nas mesmas condições experimentais, os valores determinados para cada tipo de partícula (esferas e nanohexágonos) podem ser comparados entre si, permitindo saber, através desta comparação, como estas frações variam em função do tempo de tratamento térmico.

Como se vê na Figura 42(b), a fração do volume total ocupado pelas nanopartículas esféricas diminui significativamente nos primeiros instantes de tratamento térmico. Este resultado é consistente com a redução no número de nanopartículas de Co no início do tratamento térmico a 700 °C (seção 4.6.2), atribuída à dissolução das nanopartículas menores formadas durante o pré-tratamento 500 °C.

Por outro lado, é também nos primeiros instantes de tratamento que ocorre o maior crescimento da fração volumétrica dos nanohexágonos de $CoSi_2$ (Figura 42a). A correlação existente entre as taxas de dissolução das nanoesferas de Co e taxa de aumento da fração de volume ocupado pelos nanohexágonos nesse período, sugere que crescimento mais rápidos dos nanohexágonos no início do tratamento térmico se deva em parte a maior concentração de átomos de Co no vidro, oriundos da dissolução das nanopartículas esféricas de Co menores, nessa fase. É esperado que a maior concentração de Co no vidro aumente a disponibilidade de Co que difunde em direção ao monocristal de Si alimentando o crescimento dos nanohexágonos de $CoSi_2$. Numa etapa posterior os nanohexágonos continuam crescendo, agora a uma taxa menor.

Em resumo, estes resultados e os das seções anteriores mostram que as nanopartícuals de Co no filme fino de SiO_2 depositado sobro Si, observadas em

estudos anteriores neste mesmo sistema, se formam já no tratamento a 500 °C. A ausência do espalhamento anisotrópico característico dos nanohexágonos antes do tratamento a 700 °C indica que o tratamento térmico a 500 °C não é suficiente para iniciar a formação dos nanohexágonos. Após iniciado o tratamento a 700 °C a formação e o crescimento dos nanohexágonos ocorre rapidamente e parte das partículas de Co que haviam se formado no tratamento a 500 °C se dissolvem aumentando a concentração de átomos de Co dissolvido no vidro. Terminada esta etapa, dissolução das nanopartículas de Co no vidro e crescimento rápido das nanopartículas de $CoSi_2$, os nanohexágonos continuam crescendo, mas com uma taxa de crescimento bem menor, possivelmente devido à diminuição do Co dissolvido no vidro e cuja difusão para o interior do Si alimentava o crescimento destas nanopartículas.

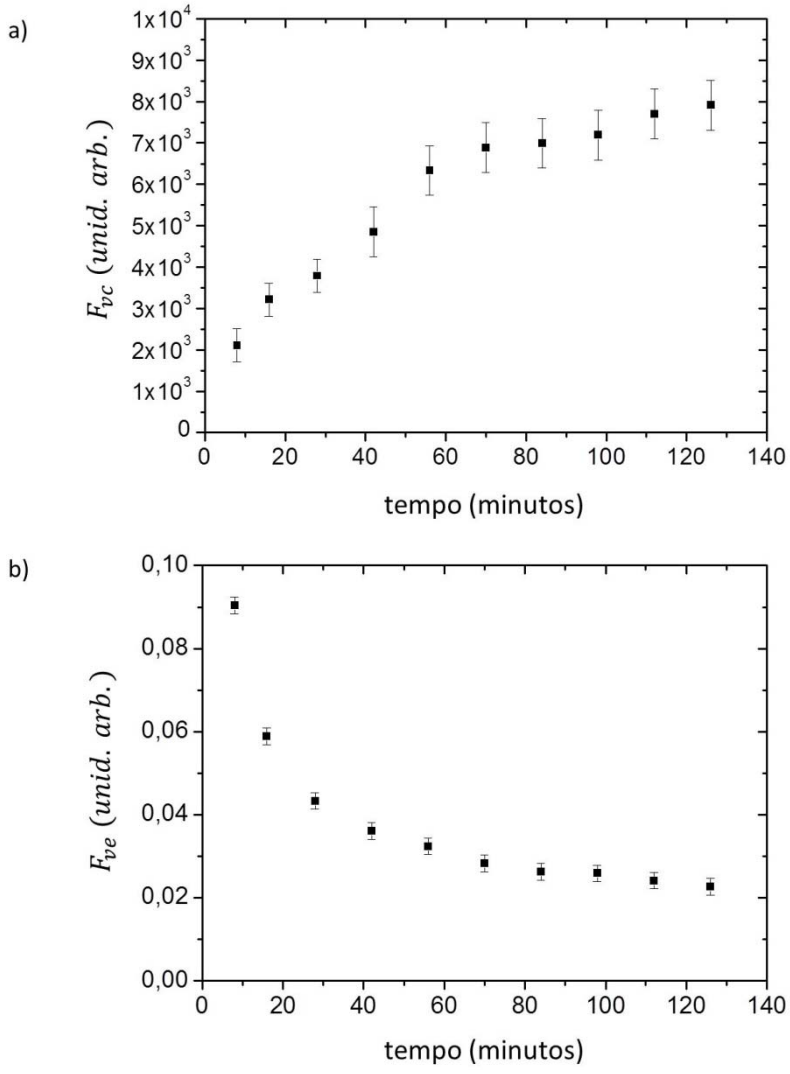

FIGURA 42 – Fração do volume total ocupado pelas a) nanohexágonos e b) nanoesferas em função do tempo de tratamento térmico a 700 °C.

FONTE: O autor (2013).

5 CONCLUSÕES

Foi projetada e construída uma câmara para estudos por GISAXS em temperatura e ambientes controlados. A câmara deverá possibilitar estudos por GISAXS no intervalo de temperatura que vai desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Os estudos poderão ser realizados utilizando variações de temperatura a uma taxa pré-selecionada ou em condições isotérmicas. Conectada ao corpo da câmara principal, existe uma bomba turbo molecular que possibilitará estudos por GISAXS em alto vácuo ($\sim 10^{-8}$ mbar). Além de operar em alto vácuo, ainda será possível estudar amostras em atmosfera de gases inertes, como, por exemplo: hélio, argônio ou nitrogênio. Ligada ao corpo principal da câmara existe uma antecâmara, que permite a troca da amostra sem que haja quebra de vácuo ou perturbação na temperatura da câmara principal. Devido às restritas condições de estabilidade mecânica impostas pelos estudos por GISAXS, todo o sistema foi projetado de modo a minimizar quaisquer movimentos (angulares ou translacionais) da amostra, inclusive durante o processo de aquecimento. Na sua parte superior, a câmara possui uma janela que permite coletar também a intensidade espalhada a altos ângulos (5^o - 180^o em 2θ) possibilitando estudos simultâneos de difração e espalhamento a baixo ângulo de raios X na geometria de incidência rasante. O projeto e construção da câmara foram realizados em conjunto com a equipe técnica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), onde, após a sua caracterização, a câmara estará disponível aos usuários. Ela foi projetada como uma estrutura modular possibilitando que seja utilizada em diferentes estações experimentais.

Paralelamente ao projeto da câmara de GISAXS estudou-se a cinética de formação e crescimento de nanopartículas em um filme fino de sílica contendo átomos de Co, depositado sobre a superfície $(0\ 0\ 1)$ de um monocristal de silício. A intensidade de GISAXS medida experimentalmente é consistentes com a esperada devido a soma das intensidades de i) nanopartículas esféricas de Co no filme fino de SiO_2 e ii) a nanohexágonos de $CoSi_2$ com sua superfície maior paralela aos planos da família $\{1\ 1\ 1\}$ do Si, confirmando resultados observados anteriormente nesse mesmo tipo de amostra. A partir de medidas de GISAXS tomadas ao longo de períodos crescentes de tratamento térmico a 700 °C foi possível determinar a distribuição em tamanho das nanoestruturas em função do tempo de tratamento

térmico. A partir da análise das intensidades de GISAXS foi possível observar que nanoesferas de Co já estão presentes na amostra antes do tratamento térmico a 700 °C. Portanto, elas se formaram já durante o processo de redução do óxido de Co, realizado numa etapa anterior a 500 °C. Nenhuma evidência da formação de nanohexágonos foi observada antes do tratamento a 700 °C. Ao ser submetida ao tratamento térmico a 700 °C, a formação dos nanohexágonos se dá muito rapidamente e eles atingem metade do que será seu tamanho final ainda nos primeiros 15 min de tratamento. Eles crescem de modo aproximadamente proporcional em largura e espessura. Por outro lado, o número de nanohexágonos não varia durante todo o tratamento, o que é consistente com a suposição de que a formação dos nanocristais se dá a partir de defeitos existentes na superfície do Si.

A análise das curvas de GISAXS mostrou ainda, que no início do tratamento térmico a 700 °C ocorre uma dissolução das nanoesferas de Co menores (inicialmente presentes na amostra). Esse resultado é consistente com a diminuição na fração de volume das nanoesferas determinada a partir da integração da parte difusa do padrão de intensidade de GISAXS, esta última atribuída às esféricas de Co homogeneamente distribuídas no interior do filme fino de SiO_2.

Também é no período inicial de tratamento quando se observa a maior taxa de crescimento e de aumento na fração de volume ocupado pelos nanohexágonos. O crescimento mais rápido nesse estágio é possivelmente devido a maior concentração de Co dissolvido no vidro aumentando assim a quantidade de Co disponível para difundir em direção a superfície do Si e consequentemente alimentar o crescimento dos nanohexágonos.

Terminado esse período transiente a taxa de crescimento dos nanohexágonos diminui possivelmente devido a diminuição da concentração de Co no filme fino de vidro.

Finalmente, os resultados aqui reportados nos permitiram avançar no conhecimento dos processos de formação e crescimento das nanoestruturas no filme fino aqui estudado, em especial das nanoplacas hexagonais de $CoSi_2$. Espera-se ainda que a nova câmara para estudos por GISAXS em atmosferas e temperatura controlados permita a obtenção de resultados mais precisos e auxiliem na obtenção de processos que levem ao controle no tamanho final destas partículas, conferindo às mesmas propriedades de interesse para uma possível aplicação futura deste compósito na nanotecnologia.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros está a caracterização da câmara de alta temperatura. Entre as caracterizações a serem realizadas estão: i) a estabilidade na posição e orientação da amostra em função da temperatura, ii) máxima taxa de aquecimento e temperatura que a câmara poderá atingir, iii) medida da pressão em função do tempo de bombeamento para determinação do tempo necessário para atingir uma dada pressão e a pressão mínima no interior da câmara e iv) determinação da pressão final para diferentes valores de temperatura. Posteriormente será confeccionado um manual de instruções para a operação da câmara onde estarão descritas as principais características da mesma, procedimento para a troca de amostras e demais informações que se fizerem necessárias para a sua operação.

Após a sua caracterização, a câmara será utilizada em estudos complementares da formação das nanoestruturas hexagonais de $CoSi_2$. Entre os estudos já planejados estão: i) a determinação da dependência do tamanho final dos nanohexágonos com a temperatura de tratamento térmico, e ii) o efeito do uso de substratos de Si com distintos números de defeitos na superfície no número de nanohexágonos formados por unidade de superfície.

REFERÊNCIAS

ALIVISATOS, A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. **Science**, v. 271, ed. 5251, p. 933-937, 1996.

ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. UK: John Wiley & Sons, 2011.

CAVALCANTI, L.P. *et al.* Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation. **Review of Scientific Instruments**, v.75, ed. 11, p. 4541-4546, 2004.

CORNI, F. *et al.* Phase formations in Co-silicon system**. Microelectronic Engineering**, v 76, ed. 1-4, p. 343-348, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction.** New Jersey: Prentice Hall, 2001.

SCHUSTER, J. *et al.* In situ SAXS study on a new mechanism for mesostructure formation of ordered mesoporous carbons: thermally induced self-assembly. **Journal of the American Chemical Society***,* v.134, ed. 27, p. 11136-11145, 2012.

FELICI, R. *et al.* In situ study of the dewetting behavior of Ni-films on oxidized Si (001) by GISAXS. **Surface Science**, v.601, ed. 18, p. 4526-4530, 2007.

GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small Angle X-ray Scattering.** London: Academic Press, 1982.

GROVES, M. N. *et al.* Design and implementation of a simple and inexpensive GISAXS sample chamber. **Journal of Applied Cristallography,** v. 39, p. 120-123, 2006.

HAMMERSLEY, A. **Programa FIT2D**. Disponível em: <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/>. Acesso em: 01/07/2013.

HERZORG, G. *et. al.* Influence of nanoparticle surface functionalization on the thermal stability of colloidal polystyrene films. **Langmuir**, v.28, ed. 21, p. 8230-8237, 2012.

JALILI, K; ABBASI, F.; MICHEV, A. Surface microdynamics phase transition and internal structure of high-density, ultrathin PHEMA-b-PNIPAM diblock copolymer brushes on silicone rubber. **Macromolecules**, v. 46, ed. 13, p. 5260-5278, 2013.

LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of preparation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.19, ed. 1-2, p.35-50, 1961.

KELLERMANN, G. *et al.* Formation of an extended CoSi2 thin nanohexagons array coherently buried in silicon single crystal. **Applied Physics Letters**, v.100, ed. 6, p. 063116, 2012.

KELLERMANN, G. *et al*. Setup for in situ WAXS/SAXS studies of the formation and growth of Bi nanodroplets and the melting of Bi nanocrystals using synchrotron radiation. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. Sec. B**, v.199 , p.112–116, 2003.

KIM, E. *et al.* Transition behavior of weakly interacting PS-b-PMMA films on preferential surfaces: A direct observation by GISAXS. **Macromolecules,** v.42, ed. 21, p. 8385-8391, 2009.

KIM, M. H. *et. al.* Growth of metal oxide nanowires from supercooled liquid nanodroplets. **Nano Letters**, v.9, ed. 12, p. 4138-4146, 2009.

LAZZARI, R. **A tool for analyzing Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures version 2.6.** Paris: 2006. Disponível em: <http://ln-www.insp.upmc.fr/axe4/Oxydes/IsGISAXS/figures/doc/manual.html>. Acesso em: 01/06/2012.

LEE, S. *et al.* Oxidative decomposition of methanol on subnanometer palladium clusters: The effect of catalyst size and support composition. **Journal of Physical Chemistry C**, v.114, ed. 33, p. 10342-10348, 2010.

LEE, B. *et. al.* In-situ grazing incidence small-angle x-ray scattering studies on nanopore evolution in low-k organosilicate dielectric thin films. **Macromolecules**, v. 38, ed. 8, p. 3395-3405, 2005.

LEVINE , J. R. *et. al.* Thin film island growth-kinetics: a grazing incidence small angle x-ray scattering study of gold on glass. **Surface Science**, v.248, ed. 1-2, p. 215-224, 1991.

LUNDSTROM, T. *et al.* Exciton Storage in Semiconductor Self-Assembled Quantum Dots. **Science**, v. 286, ed. 5448, p. 2312-2314, 1999.

POLLACK, L. SAXS Studies of Ion-Nucleic Acid Interactions. **Annual Review of Biophysics**, v. 40, p. 225-242, 2011.

RENAULD, M. *et al.* Apparatus for real time in situ quantitative studies of growing nanoparticles by grazing incidence small angle X-ray scattering and surface differential reflectance spectroscopy. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research *B*,** v. 222, ed. 3-4, p. 667-680, 2004.

REVENANT, C*. et al*. Defect-pinned nucleation, growth, and dynamic coalescence of Ag islands on MgO (001): An in situ grazing-incidence small- angle x-ray scattering study. **Physics Review B**, v.79, ed. 23, 2009.

SAINT-LAGER, M. C. *et al.* New reactor dedicated to in operando studies of model catalysts by means of surface x-ray diffraction and grazing incidence small angle x-ray scattering. **Review of Scientific Instruments**, v. 78, ed. 10, 2007.

SINGH, M. A. *et al.* Thermal quenching sample chamber for grazing incidence small angle x-ray scattering studies of polymer films. **Review of Scientific Instruments.** v. 78, ed. 11, 2007.

TOLAN, M. **X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Research**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.

TYO, E. C. *et al.* Oxidative dehydrogenation of Cyclohexane on cobalt oxide (Co_3O_4) nanoparticles: The effect of particle size on activity and selectivity. **ACS Catalysis** v. 2, ed. 11, p. 2409-2423, 2012.

WINANS, R. E. *et. al.* Thermal stability of supported platinum clusters studied by in situ GISAXS. **Journal of Physical Chemistry B**, v.108, ed. 47, p. 18105-18107, 2004.

WOLFRAM, S. **Programa Mathematica**. Disponível em: <http://www.wolfram.com/mathematica/>. Acesso em: 01/07/2013.

YONEDA, Y. Anomalous surface reflection of X-rays. **Physical Review**, v. 131, ed. 5, p. 2010-2013, 1963.

YUAN, Z. L. *et al.* Electrically Driven Single-Photon Source**. Science**, v. 295, ed. 5552, p. 102-105, 2002.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, Cambridge, 1991.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – OBTENÇÃO DA AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO DOS NANOHEXÁGONOS

Para um hexágono regular com lado a e espessa t, orientado de tal modo que a sua superfície maior esteja perpendicular a direção $[1\ 1\ 1]$ do Si e o feixe direto esteja na direção $[1\ 1\ 0]$ (eixo x da Figura 46), a amplitude de espalhamento é dada por:

$$F_h(\vec{q},t,a)_{(111)} = \left(\frac{(\rho_h-\rho_{Si})}{q'_x q'_y (q'^{\,2}_y - 3q'^{\,2}_z)}\right)\left\{ie^{-i\left(\frac{2aq'_y+\sqrt{3}aq'_z+q'_x t}{2}\right)}\left(-1+e^{iq'_x t}\right)\left[-2\sqrt{3}e^{\left(ia\sqrt{3}\frac{q'_z}{2}\right)}q'_y - \right.\right.$$

$$2\sqrt{3}e^{ia\left(\frac{4q'_y+\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}q'_y + e^{\left(3ia\frac{q'_y}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y - 3q'_z\right) + e^{ia\left(\frac{q'_y-2\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y - 3q'_z\right) +$$

$$\left.\left. e^{\left(ia\frac{q'_y}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y + 3q'_z\right) + e^{ia\left(\frac{3q'_y+2\sqrt{3}q'_z}{2}\right)}\left(\sqrt{3}q'_y + 3q'_z\right)\right]\right\}, \qquad \text{(A1)}$$

onde:

$$\begin{pmatrix} q'_x \\ q'_y \\ q'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_x \cos\gamma - q_z \sin\gamma \\ q_y \\ q_x \sin\gamma + q_z \cos\gamma \end{pmatrix}, \qquad \text{(A2)}$$

com $\gamma = 35{,}3°$, sendo o ângulo formado entre as direções cristalográficas $[1\ 1\ 0]$ (eixo x na Figura 46) e $[1\ 1\ 1]$ do silício.

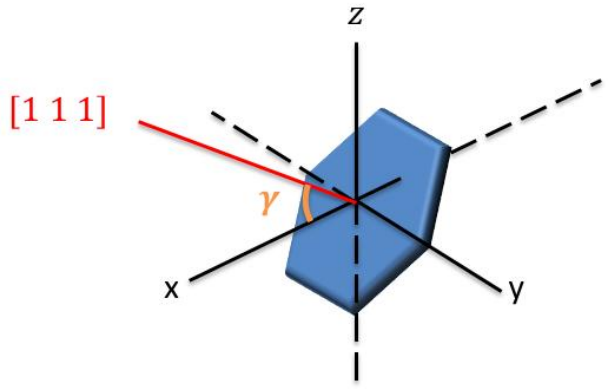

FIGURA 43 – Orientação do nanohexágono que possui a amplitude de espalhamento dada pela equação A1. No esquema o eixo x corresponde à direção $[1\ 1\ 0]$ do silício.

FONTE: O autor (2013).

No entanto, visto que são quatro os planos da família $\{1\,1\,1\}$ do Si que cortam a superfície da amostra, Si $(0\,0\,1)$, há a necessidade da aplicação de uma matriz de em torno do eixo $[0\,0\,1]$ (eixo z na Figura 46) para a obtenção dos fatores de forma associados às quatro possíveis orientações dos nanohexágonos observados neste sistema. Esta matriz de rotação é dada por

$$\begin{pmatrix} q'_x \\ q'_y \\ q'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \text{(A3)}$$

onde: φ é o ângulo de rotação em torno do eixo cristalográfico $[0\,0\,1]$ do silício, que neste caso possui valores de 90°, 180° e 270°. As quatro possíveis orientações dos nanohexágonos estão mostradas na Figura 47.

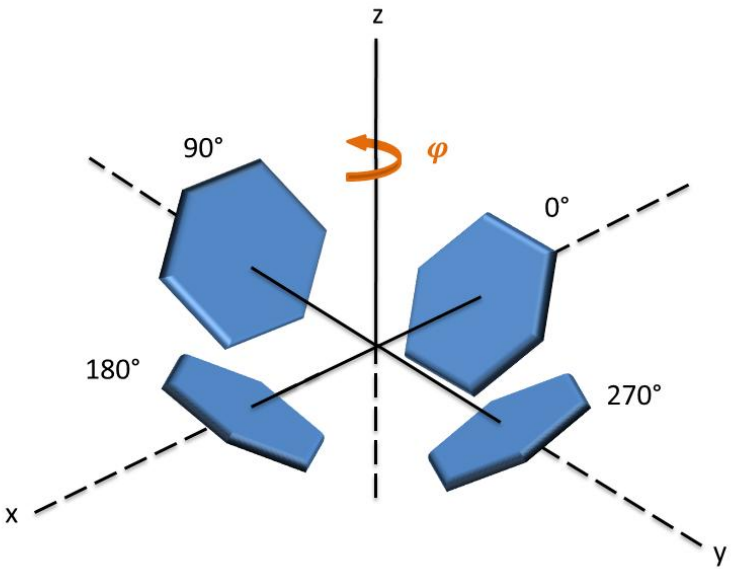

FIGURA 44 – Representação das quatro possíveis orientações dos hexágonos com a sua superfície maior paralela aos quatro planos da família $\{1\,1\,1\}$ o silício que interceptam a superfície da amostra.

FONTE: O autor (2013).

Além disso, como: i) o feixe de raios X possui um ângulo de incidência α - ângulo formado entre o feixe de raios X e o plano $(0\,0\,1)$ do silício – e ii) devido ao fato de que a projeção do feixe incidente sobre a superfície da amostra pode não estar paralela à direção cristalográfica $[1\,1\,0]$ do silício, é necessário ainda a aplicação de duas rotações que estão representadas pela matriz

$$\begin{pmatrix} q'_x \\ q'_y \\ q'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_z c + u_x^2 u_z g & -u_z s & g u_x^2 u_z + u_z^2 c + u_x^2 u_z^2 g \\ u_z^2 s + u_x^2 u_z g - u_x^2 s & c & -2u_x u_z s + u_x u_z^2 g \\ u_x c + 2u_x u_z^2 g & u_x c & u_x^2 u_z g + g u_z^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix}, \qquad \text{(A4)}$$

onde: $g = 1 - \cos\phi$, $u_x = \sin\alpha$, $u_z = \cos\alpha$, $c = \cos\phi$ e $s = \sin\phi$, ϕ sendo o ângulo entre a projeção do feixe na superfície da amostra e a direção cristalográfica $[1\ 1\ 0]$ do Si (Figura 48).

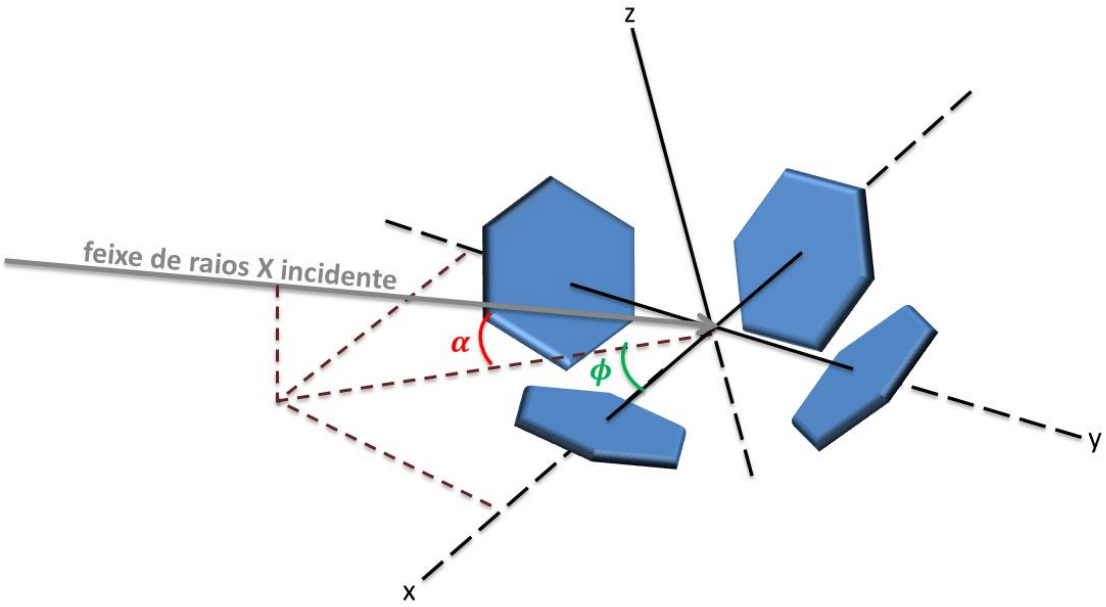

FIGURA 45 – Orientações dos hexágonos depois da aplicação das matrizes de rotação descritas neste apêndice.

FONTE: O autor (2013).